Cim. 210 8/1

Chem 210 h-1

<36614789600014

<36614789600014

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Handwörterbuch

der

reinen und angewandten

CHEMIE.

[illegible]

In Verbindung mit mehren Gelehrten

herausgegeben

von

Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler.

Erster Band.

Mit Königlich Württembergischem allergnädigstem Privilegium.

Braunschweig,

Verlag, Druck und Papier von Friedrich Vieweg und Sohn.

1842.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Vorrede.

Die anerkannte Nützlichkeit und andrerseits der gänzliche Mangel eines dem heutigen Zustande der Wissenschaft entsprechenden Wörterbuchs der Chemie haben, in der Voraussetzung, dass durch die Ausarbeitung eines solchen eine fühlbare Lücke in unserer chemischen Literatur ausgefüllt werden würde, zur Entstehung des gegenwärtigen Werkes Anlass gegeben. Mit seinen veralteten Vorgängern hat es gleichen Zweck vor Augen, denjenigen nämlich: Fragen über *einzelne* Gegenstände der Chemie in abgesonderten Artikeln gründlich zu beantworten; in Umfang, Gehalt und Form weicht es von jenen aber eben so ab, als der jetzige Standpunkt der Chemie den vor zwanzig Jahren überragt. Hiedurch möchte die Stellung des *vorliegenden Werks* zu ähnlichen aus älterer Zeit und zu den Hand- und Lehrbüchern der Gegenwart hinreichend angedeutet seyn; indess, da die Abfassung desselben unter mehr als einem Gesichtspunkte unternommen werden konnte, dürfte eine nähere Bezeichnung des von den Herausgebern erwählten Plans nicht als unpassend erscheinen.

Ihre Hauptabsicht ging dahin, durch vorliegendes Wörterbuch ein Werk zu liefern, welches nicht blos den Chemikern von Fach zum Nachschlagen nützlich sey, sondern auch Allen, die ihres Berufes halber in der reinen und angewandten Chemie unterrichtet seyn müssen, ohne, wegen Mangels an Zeit und literarischen Hülfsmitteln, vollendetes Studium von derselben machen zu können, über jeden speciellen Gegenstand ihrer Nachfrage eine vollständige und gründliche Belehrung gewähre. Aus diesem Grunde schien es nothwendig, die Gränzen des Werkes etwas weiter zu ziehen, und die Gegen-

Digitized by Google

stände innerhalb derselben etwas ausführlicher zu behandeln, als es sonst in Lehrbüchern zu geschehen pflegt.

Die reine oder theoretische Chemie, in ihrem ganzen Umfange, bildet demnach gleichsam den Stamm des ganzen Werks, nicht aber seinen alleinigen Inhalt; vielmehr erstreckt sich dieser auch auf die technische und besonders die pharmaceutische Chemie, auf die Mineralogie und auf die Physik. Wie viel von diesen verwandten Wissenschaften aufzunehmen, darüber lassen sich schwerlich ganz feste Regeln aufstellen; die Herausgeber glauben indess, die Schranken nicht überschritten zu haben, wenn sie diesen fremden Gebieten alles das entnahmen, was zu wissen für die Erlernung und Ausübung der Chemie wesentlich von Nutzen seyn kann. Sie haben kein Lexikon der Pharmacie oder Technologie liefern wollen, wohl aber zur Absicht gehabt, dem Apotheker, dem technischen Chemiker und Fabrikanten Gelegenheit darzubieten, sich rationelle und gründliche Einsicht in die chemischen Operationen seines Geschäfts zu verschaffen. Sie haben ferner nicht im Sinne gehabt, eine vollständige Mineralogie in ihr Werk mit einzuflechten, wohl aber schien es ihnen nützlich und nothwendig, von allen genauer bestimmten Mineralien die Zusammensetzung und, im Allgemeinen, auch die Kristallform anzugeben, da diese Naturkörper in beiderlei Rücksicht eben so gut Gegenstände der Forschungen des Chemikers sind, als die Verbindungen, welche derselbe durch seine Kunst hervorruft. Noch weniger endlich konnte es in ihrem Plane liegen, das vorliegende Werk zugleich zu einem Wörterbuche der Physik zu machen; schon der äufsere Umfang dieser Wissenschaft hätte, aufser allen übrigen Gründen, ein solches Vorhaben ganz zurückweisen müssen. Allein andererseits hielten sie es für unumgänglich, diejenigen Kenntnisse aus der Physik, welche heutigen Tags zu einer wissenschaftlichen Betreibung der Chemie wesentlich erfordert werden, mit in den Kreis ihrer Betrachtungen zu ziehen, zumal ihnen für gewöhnlich in den Lehrbüchern der Chemie nur eine oberflächliche Berücksichtigung zu Theil wird. Dahin gehören unter andern: die Lehre von der Absorption, dem specifischen Gewicht, der Kapillarität, gewisse Kapitel aus der Elektricitäts- und Wärmelehre, namentlich über die latente und specifische Wärme, Elasticität der Gase und Dämpfe u. s. w.; ferner die Einrichtung, Theorie und Anwendung von Instrumenten wie das

Digitized by Google

Aräometer, Barometer, Thermometer, Pyrometer, Heber, Luftpumpe, Waage, Volta'sche Säule u. s. w. Wenn es scheinen sollte, als wäre hierin für Einige zu viel, für Andere zu wenig geleistet worden, so möge man bedenken, dass es sehr schwierig, wo nicht gar unmöglich ist, die Anforderungen Aller in gleichem Grade zu befriedigen. Aehnliches gilt hier von der Anwendung der Mathematik. Im Allgemeinen haben die Herausgeber geglaubt, sich derselben enthalten zu müssen; wo aber durch einige einfache Formeln eine gröfsere Schärfe und Klarheit in die Begriffe zu bringen war, ist hie und da Gebrauch von denselben gemacht worden.

Neben allen diesen Gegenständen aus verwandten Wissenschaften ist jedoch der eigentlichen Chemie die erste und oberste Stelle vorbehalten geblieben. Sie in ihrem gegenwärtigen Zustande, wo möglich gesondert von allen Schlacken, genau und vollständig darzustellen, war das Hauptbestreben der Herausgeber. Was die Vollständigkeit betrifft, so hat ihr indess nothwendig eine gewisse Gränze gesteckt werden müssen. Jede unbedeutende, zweifelhafte oder wohl gar schon als unrichtig bezeichnete Angabe wiederholen zu wollen, wäre gewiss eben so unzweckmäfsig gewesen, als in Fällen, wo die Wahrheit unwiderleglich dargethan ist, die ganze Kette der vorausgegangenen Irrthümer nochmals zu durchlaufen; es würde dadurch das Werk nicht nur ganz unverhältnissmäfsig angeschwollen seyn, sondern auch für den Leser einen bedeutenden Theil seiner Brauchbarkeit verloren haben. Nur da, wo bei wichtigeren Gegenständen Stimmen von gleichem Gewichte im Widerspruche standen, und über ihre Behauptungen nicht durch eigne Versuche entschieden werden konnte, sind die streitigen Ansichten und Resultate neben einander aufgeführt, sonst aber immer nur die richtigeren berücksichtigt. Ueberhaupt ist dem Geschichtlichen, aus eben genannten Gründen, nur eine untergeordnete Rücksicht geschenkt, und ältere, längst widerlegte Hypothesen, wie z. B. die von dem Phlogiston oder der Salzsäure, sind an den geeigneten Stellen nur insofern kurz aus einander gesetzt, als sie noch jetzt lehrreiche Beispiele abgeben von dem Einfluss mangelhafter Erfahrungen auf unsere Vorstellungen. Dagegen war es Grundsatz, alle zuverlässigen Erfahrungen, alle wohl begründeten Theorien, durch welche bis in die neueste Zeit hinein das Lehrgebäude der Chemie erweitert und befestigt worden ist,

Digitized by Google

möglichst vollständig und ausführlich zu geben, um so das Wörterbuch zu einem Repertorium des wahrhaft Brauchbaren zu machen.

Eine ganz besondere Sorgfalt haben die Herausgeber auf die Chemie der Körper organischen Ursprungs verwandt, nicht nur, weil sie vor Allem aufs Mannichfaltigste in das Leben eingreift, sondern auch, weil sie, ungeachtet ihrer erstaunlichen Fortschritte in der neuern Zeit, dennoch nicht in allen Theilen so wohl begründet dasteht, als die sogenannte unorganische Chemie, die, wenn man die Darstellung der möglichen Verbindungen zwischen den Elementen, die Kenntniss ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften als letztes Ziel des Chemikers betrachten will, so gut wie abgeschlossen ist. Hier in der organischen Chemie haben sie es vorzugsweise sich zur Aufgabe gemacht, das Sichere und Taugliche von dem Ungewissen und Verwerflichen zu sichten, zweifelhafte Angaben thunlichst durch eigene Versuche zu prüfen und zu berichtigen, und so überall nur Zuverlässiges hinzustellen. Unläugbar ist es gegenwärtig erste Anforderung an diesen Zweig der Chemie, alle wohl charakterisirten näheren Bestandtheile der Pflanzen und Thiere, so wie die künstlichen Verbindungen, die ihnen analog sind, ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach genau zu bestimmen. Alle übrigen, an sich gewiss eben so wichtigen Aufgaben, wie z. B. die vollständige und gar quantitative Ausmittelung sämmtlicher näheren Bestandtheile einer Pflanze, die Nachweisung ihres Vorkommens in den einzelnen Theilen der Pflanze, die Verfolgung ihrer mannichfaltigen Umwandlungen in dem lebenden Organismus, müssen für jetzt gegen jene in den Hintergrund treten, weil sie beim gegenwärtigen Zustande der organischen Chemie nur höchst unvollkommen gelöst werden können. Auf jene Educte und Producte haben daher die Herausgeber ihr Augenmerk vorzugsweise gerichtet, besonders auf deren Elementar-Zusammensetzung, die zu kennen für die genaue Beurtheilung der Verwandtschaft dieser Stoffe und für die Einsicht in die oft sehr verwickelten Vorgänge, durch welche sie erzeugt und umgewandelt werden, ganz unentbehrlich ist, und die überhaupt als die wissenschaftliche Grundlage, als der exacte Theil der organischen Chemie betrachtet werden muss.

Die Elementar-Zusammensetzung dieser organischen Stoffe, wie

Digitized by Google

überhaupt aller übrigen Verbindungen, ist zugleich nach Gewichtsprocenten und nach Atomgewichten angegeben, auch sowohl durch empirische als, wo es nöthig war, durch theoretische Formeln ausgedrückt. Die dabei gebrauchten Atomgewichte sind durchgängig die von Berzelius. Nur in Betreff der Schreibart der chemischen Formeln haben sich die Herausgeber, zunächst durch typographische Gründe veranlasst, eine Abweichung von jenem grofsen Chemiker erlaubt, die indess zu geringfügig ist, als dass daraus für den mit den Berzelius'schen Formeln Vertrauten irgend ein Missverständniss oder eine Schwierigkeit erwachsen könnte. Die Anzahl der Atome ist nämlich stets durch eine kleine rechts unter den Symbolen beigefügte Zahl angegeben, und so die für den Druck etwas unbequeme Bezeichnung der Doppelatome mittelst durchstrichener Buchstaben ganz vermieden. Diese Schreibart hat den Vortheil, dass man dabei, wenn man will, die Bezeichnung des Sauerstoffgehalts einer Verbindung durch Punkte über dem Symbol des positiven Elements derselben beibehalten kann. Die Herausgeber haben sich indess dieser Punkte nicht bedient, sondern auch in den Formeln für die mineralischen Körper den Sauerstoff auf analoge Weise, wie die übrigen Elemente, ausgedrückt. Dadurch ist, was die Form betrifft, eine gänzliche Uebereinstimmung dieser Formeln mit denen für die organischen Verbindungen herbeigeführt, freilich auch an Kürze etwas verloren gegangen. Um diesen geringen Nachtheil möglichst aufzuheben, sind bei so verwickelten Körpern, als die meisten Minerale darstellen, die verschiedenen Glieder der Verbindung, je nachdem man sie als mehr oder weniger nahe Bestandtheile derselben ansieht, durch Pluszeichen oder Punkte getrennt. Bei den entferntesten Bestandtheilen sind die Symbole unmittelbar neben einander gestellt. Isomorphe Bestandtheile haben dagegen ein Komma zwischen sich. Als Beispiel dieser Bezeichnungsweise kann zunächst die Formel für den Vauquelinit dienen. Nach Berzelius wird sie folgendermafsen geschrieben: $\dot{C}u^3\ \dot{C}r + 2\,\dot{P}b^3\ \dot{C}r$. Wir dagegen schreiben sie: $3\,CuO\,.\,CrO_3 + 6\,PbO\,.\,2\,CrO_3$. Die für den Chabasit, welche nach Berzelius die Gestalt hat:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}a^3\\ \dot{N}a^3\\ \dot{K}^3\end{matrix}\right\} \ddot{S}i^2 + 3\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i^2 + 18\,\dot{H}$$

Digitized by Google

wird nach unserer Schreibart:

$$(3\,CaO,\ 3\,NaO,\ 3\,KO)\ .\ 2\,SiO_3 + 3(Al_2O_3\ .\ 2\,SiO_3) + 18\,H_2O$$

oder:

$$3(CaO,\ NaO,\ KO)\ .\ 2\,SiO_3 + 3\,Al_2O_3\ .\ 6\,SiO_3 + 18\,H_2O$$

oder noch kürzer

$$(CaO,\ NaO,\ KO)\ .\ {}^2/_3\,SiO_3 + Al_2O_3\ .\ 2\,SiO_3 + 6\,H_2O$$

Aus diesem Vergleiche wird erhellen, dass es in dieser Bezeichnung Grundsatz sey, die Zahlen hinter den Symbolen immer nur auf die, denen sie zunächst angehängt sind, zu beziehen, die vor den Symbolen aber allemal bis zum nächsten Pluszeichen oder Punkte gelten zu lassen, falls sie nicht vor der Parenthese stehen, wo sie sich dann auf deren ganzen Inhalt erstrecken. Ausführlicher wird dieser Gegenstand in dem Artikel: »Formeln, chemische« erörtert werden; hier wurde seiner nur vorläufig gedacht, um bis dahin jedem Missverständniss vorzubeugen.

Mit aq. bezeichnen die Herausgeber das Gewicht von 1 Atom Wasser in der bestimmten Bedeutung, dass es als Kristallwasser in einer Verbindung enthalten ist. In zweifelhaften Fällen oder bei Darlegung von Zersetzungen, an denen die Elemente des Wassers Antheil nehmen, ist anstatt aq. die Formel H_2O gebraucht worden. In den Hydraten der Säuren ist das Wasser in einer besonderen Form vorhanden. Um diesen Unterschied anzudeuten, haben die Herausgeber eine besondere Bezeichnung gewählt, so dass die Verschiedenheit in der Art der Verbindung sogleich in die Augen fällt. Ein Atom Hydratwasser einer Säure ist nämlich durch ein kleines dem Symbol der Säure angehängtes h ausgedrückt. $\overline{M}\,Pb\,O + 3$ aq. bedeutet also 1 Atom äpfelsaures Bleioxyd mit 3 At. Kristallwasser. $\overline{F}_h$ bedeutet Ameisensäurehydrat mit 1 At. Hydratwasser. $\overline{F}_{2h}$ drückt aus die nämliche Säure, verbunden mit 2 At. Hydratwasser. $\overline{M}_h\,Mg\,O + 4$ aq. ist die Formel für kristallisirte äpfelsaure Bittererde; sie drückt aus, dass das Salz 5 At. Wasser enthält, von welchem 4 Atome durch die Wärme entfernt werden können, während 1 Atom zur Constitution des trocknen Salzes gehört.

Die Zusammensetzung der Salze wird von dem dritten Hefte an in der Form gegeben werden, welche Seite 300 für die ameisensau-

Digitized by Google

ren Salze gewählt worden ist. Die Herausgeber hoffen, dass hierdurch eben so sehr an Raum als an leichterer Uebersicht gewonnen worden ist.

Um das Wörterbuch besonders auch für diejenigen nützlich zu machen, die darin eine Anleitung zur Ausübung der Chemie suchen werden, haben die Herausgeber sich bestrebt, die praktische Seite dieser Wissenschaft wo möglich eben so sorgfältig zu behandeln, als die theoretische. Daher sind denn zur Bereitung chemischer, pharmaceutischer und technischer Präparate immer die bewährtesten und vortheilhaftesten Vorschriften gegeben, die chemischen Operationen mit allen oft nur kleinlich scheinenden, aber dennoch so äufserst nothwendigen Handgriffen auseinandergesetzt, die zweckmäfsigsten Geräthe und Werkzeuge genau beschrieben und, wo es nöthig war, auch durch getreue Abbildungen versinnlicht.

In der Nomenclatur sind die Herausgeber immer der allergebräuchlichsten gefolgt, überzeugt, dass eine Abweichung von derselben die Auffindung der Gegenstände sehr erschwert, und folglich die Brauchbarkeit des Werks bedeutend geschmälert haben würde. In Einem Artikel ist nie mehr vereinigt, als was unmittelbar zur Sache gehörte; Gegenstände von gröfserer Ausdehnung sind immer in mehre Artikel zerfällt, sobald dies ohne Nachtheil geschehen konnte. Dafür ist in jedem Artikel, wo es nöthig war, auf den verwandten hingewiesen. Diese Einrichtung schien nothwendig, um dem Wörterbuch seinen eigenthümlichen Charakter zu erhalten, und die gesuchten Gegenstände möglichst leicht auffindbar zu machen.

Dies wären im Allgemeinen die Grundsätze, von welchen die Herausgeber bei Ausarbeitung des vorliegenden Werks geleitet wurden. In wiefern die Ausführung der Idee entspreche, überlassen sie dem Urtheile Anderer; verkennen wird man hoffentlich nicht, dass es wenigstens ihr Bestreben war, die gestellte Aufgabe möglichst vollständig zu lösen, und dabei durch einen klaren und bündigen Vortrag Jedermann verständlich zu werden.

Der äufsere Umfang des Werks ist auf fünf Bände von etwa funfzig Bogen berechnet. Zur schnellern Verbreitung desselben wird es in Lieferungen von 10 Bogen ausgegeben werden. Von zwei zu zwei Monaten etwa wird eine Lieferung erscheinen, und so das Ganze ungefähr innerhalb vier Jahre beendigt werden.

Digitized by

Um das Werk rascher zu fördern, als es den Herausgebern bei ihren anderweitigen Geschäften möglich seyn würde, haben dieselben sich mit einigen Gelehrten von anerkanntem Rufe zur gemeinschaftlichen Ausarbeitung verbunden. Die Herren Dr. Buff in Cassel, Prof. Erdmann in Leipzig, Prof. Gay-Lussac in Paris, Prof. Graham in Glasgow, Prof. Chs Henry in Manchester, Prof. Kane in Dublin, Prof. G. Magnus in Berlin, Dr. Mohr in Coblenz, Dr. Moldenhauer in Darmstadt, Prof. Otto in Braunschweig, Prof. Pelouze in Paris, Prof. H. Rose in Berlin, Prof. Turner in London, Prof. F. Wöhler in Göttingen haben den Herausgebern ihre Mitwirkung zugesagt.

Herr Prof. Dr. Schweigger-Seidel in Halle wird von dem dritten Hefte an die Redaction des Wörterbuchs mit übernehmen.

Digitized by Google

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MÜNCHEN

A.

Abäthmen (*Cupellarum ustulatio. — Rougissement des Coupelles*). Das vollständige Trocknen der aus angefeuchteter Holz- oder Beinasche geformten Cupellen durch viertelstündiges oder längeres Glühen unter der Muffel im Probirofen. Nicht abgeäthmet, würden die Cupellen, wegen zurückgehaltener Feuchtigkeit, beim Gebrauch leicht Risse bekommen, oder ein Umherspritzen des Bleis verursachen.

Abblicken s. Blick.

Abbrand (*Scoria. — Consomption par le feu*). Der dünne Ueberzug, mit dem sich in der Hitze ein Metall, in Folge seiner Oxydation, auf der Oberfläche bekleidet.

Abbrühen (*Excaldare. — Echauder*). Das Erweichen vegetabilischer Substanzen durch siedendes Wasser, um sie leicht von ihrer Oberhaut zu befreien.

Abdampfen, Abdunsten (*Evaporare. — Evaporer*). Die wichtige und sehr oft erforderliche Arbeit, durch welche man die flüchtigeren Theile einer Flüssigkeit von den weniger flüchtigen ganz oder theilweis trennt, indem man die ersteren in Dampf verwandelt, ohne sie, wie bei der Destillation, zur Benutzung aufzufangen, und ohne die Flüssigkeit in wallendes Sieden zu versetzen. So dampft man Lösungen ab, um die in ihnen enthaltenen wenig oder gar nicht flüchtigen Stoffe entweder in fester oder dickflüssiger Gestalt zu erhalten, oder auch so weit von ihrem Lösemittel zu befreien, dass sie beim Erkalten der Flüssigkeit in Kristallen anschiefsen, oder bequemer und vollständiger durch Fällmittel niedergeschlagen werden können. Im ersten Fall heifst die Operation auch Eintrocknen, Eindicken, im letztern Eindampfen oder Einengen, auch Abrauchen, wenn die davongehende Substanz, z. B. Chlorwasserstoffsäure, einen starken Rauch verbreitet.

Das Abdampfen der Flüssigkeiten beruht auf deren Verdunstung, geht mithin desto rascher von statten, je schneller Dampf aus denselben gebildet und je schleuniger und vollständiger er entfernt wird. Bezweckt man also, wie es meistens der Fall ist, eine rasche Abdampfung, so ist es unumgänglich, die verdunstende Oberfläche der Flüssigkeit möglichst zu vergröfsern, und dies wird erreicht einerseits dadurch, dass man die Gefäfse, in welchen die Abdampfung geschieht (Abdampfgefäfse), recht weit und flach nimmt, andrerseits aber, wenn das Abdampfen in der Wärme vorgenommen wird, durch fortwährendes Umrühren der Flüssigkeit, wodurch zugleich die heifseren Theile derselben aus dem Innern schneller an die Oberfläche gebracht werden. Zur Beschleunigung des Abdampfens pflegt man auch häufig die Flüssigkeiten so weit zu erhitzen, dass sich aus ihrem Innern Dampfblasen entwickeln, dass sie sie-

Digitized by Google

det. Dann nennt man den Vorgang, der streng genommen kein Abdampfen mehr ist: Einkochen. In diesem Falle kommt es weniger auf eine grofse Oberfläche der Flüssigkeit an, da die Dampfbildung hauptsächlich an den Wänden des Gefäfses vor sich geht; die Erfahrung hat sogar gelehrt, dass die Verdampfung beschleunigt wird, wenn das Gefäfs, in welchem die Flüssigkeit siedet, mit einem passenden Deckel verschlossen, und letzterer zum Entweichen des Dampfes mit einer Abzugsröhre versehen ist. Bei Abdampfungen im Grofsen hat Brame-Chevallier in neuester Zeit die Dampfbildung auch dadurch zu befördern gesucht, dass er heifse Luft mittelst einer Pumpe bis zum Boden der Abdampfkessel hinabtreibt, unter einen zweiten siebförmig durchlöcherten Boden, von welchem aus sie dann fein zertheilt die Flüssigkeit durchstreicht, und mit Wasserdampf gesättigt an der Oberfläche entweicht. Die Flüssigkeit geräth dabei in starkes Aufwallen, und verdampft, wenn sie durch die heifse Luft auch nur bis 45° R. erwärmt worden, mit erstaunlicher Schnelligkeit. Früher schon hat Kneller eine ähnliche Vorrichtung angegeben, welche nur darin von der eben genannten abweicht, dass die erwärmte Luft mittelst eines Systems von Röhren durch die Flüssigkeit getrieben wird. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen werden aber diese und andere mechanische Vorkehrungen zur Beschleunigung des Abdampfens nicht angewandt, weil es bei ihnen nicht auf Ersparung von Zeit und Brennmaterial ankommt, wohl aber, besonders bei quantitativen Analysen, auf möglichste Verhütung eines jeden Verlustes an der abzudampfenden Flüssigkeit. Deshalb erhitzt man in solchen Fällen die Flüssigkeiten nicht bis zum Aufwallen, sondern erwärmt sie nur mäfsig, und lässt sie dabei ohne alles Umrühren ruhig abdunsten; auch vermeidet man aus gleichem Grunde jeden unnöthigen Wechsel der Gefäfse, und bedient sich daher zu dieser Operation nicht immer der eigentlichen Abdampfschalen, sondern mitunter auch der Bechergläser, wenn die abzudampfende Flüssigkeit einmal in diesen befindlich ist. Was das zweite Erforderniss zum Abdampfen betrifft, nämlich die Entfernung der aus der Flüssigkeit bereits gebildeten Dämpfe, so befördert man sie im Grofsen wohl durch mechanisch hervorgebrachten Luftwechsel, im Kleinen überlässt man sie aber meistens sich selbst oder dem schwachen Luftzug, welcher durch die Erwärmung des Abzudampfenden, besonders unterhalb eines Rauchfangs, veranlasst wird; in gewissen Fällen, von denen sogleich die Rede seyn wird, beschleunigt man sie indess auch hier durch künstlichere Mittel, durch Absorption der Dämpfe mittelst hygroskopischer Substanzen, mit und ohne Anwendung einer Luftverdünnung.

Das Abdampfen geschieht entweder an offener Luft, mit und ohne Erwärmung des Abzudampfenden, oder in abgeschlossenem Raume, mit und ohne Zutritt der Luft.

Das Abdampfen an offener Luft ohne künstliche Erwärmung, in gewöhnlicher Temperatur, das sogenannte freiwillige Abdampfen, wird angewandt, um aus Flüssigkeiten Stoffe abzuscheiden, die in höherer Temperatur zersetzt und mit verflüchtigt werden würden, oder auch, um regelmäfsige Kristalle aus solchen Salzlösungen zu erhalten, die bei rascherem Abdampfen nur verworrene Massen geliefert hätten. Flüssigkeiten, die dem freiwilligen Abdampfen ausgesetzt werden sollen, braucht man nur in weiten, flachen Gefäfsen, wohl bedeckt, an einen trocknen, mäfsig warmen Ort zu stellen, und daselbst eine hinreichende Zeit stehen zu lassen. Zur Bedeckung nimmt man Leinewand

Digitized by Google

oder besser Fliefspapier, das man am Rande der Schalen durch Umkniffen befestigt; eine solche Bedeckung verzögert die Verdunstung zwar etwas, ist aber bei der meist immer langen Dauer dieser Operation nothwendig, um Staub und Schmutz von der Flüssigkeit abzuhalten. Eben so hat man jede Erschütterung des Gefäfses zu vermeiden, wenn der Zweck dieses Abdampfens auf die Erlangung deutlich ausgebildeter Krystalle gerichtet ist.

Rasche Fortschaffung der gebildeten Dämpfe und möglichste Oberflächenvergröfserung der Flüssigkeit befördern, wie überhaupt alle Abdampfungen, so auch die freiwillige, und daher hat man für diesen Process im Grofsen besonders eingerichtete Vorrichtungen ersonnen. Dahin gehört der von Montgolfier zur Concentrirung des Traubensafts vorgeschlagene Ventilator, ein Flügelrad, welches dicht über der Flüssigkeit durch irgend eine äufsere Kraft in Rotation versetzt wird, und dadurch einen beständigen Luftwechsel hervorbringt. Andererseits beruht die Wirkung des Gradirens auf der Oberflächenvergröfserung, welche die Flüssigkeit, gewöhnlich Salzsoole, durch die Zertheilung in Tropfen während des Herabträufelns an den Dornwänden der Gradirhäuser erleidet.

Das Abdampfen an offener Luft unter künstlicher Erwärmung, unter allen Abdampfungsarten die gemeinste, geschieht zum Behufe chemischer Untersuchungen über Lampenfeuer, am besten über der Weingeistflamme, auf der Sandkapelle oder dem Wasserbade, in Schalen oder Tiegeln, auch wohl Bechergläsern. Dabei zu beobachtende Regeln sind folgende: Damit ein Luftwechsel über der abzudampfenden Flüssigkeit stattfinde, und zugleich die entstandenen Dämpfe abgeleitet werden, nehme man diese Operation unter einem Rauchfang vor, und bedecke die Schalen, zur Abhaltung von Staub und Rufs, mit Fliefspapier, das man um den Rand derselben durch Umkniffen befestigt. Man achte aber darauf, dass von dem Inhalt der Schale nichts gegen das Papier spritze, theils damit nichts verloren gehe, theils damit nicht das Hinaufgespritzte etwas von der vielleicht auf das Papier gefallenen Asche löse, und beim Wiederhinabtröpfeln die Flüssigkeit in der Schale verunreinige. Gewisse Substanzen, besonders Ammoniaksalze, haben die Eigenschaft, dass ihre Lösungen an der Innenwand der Schale in die Höhe steigen, über den Rand hinweggehen und an der Aufsenseite effloresciren. Diesem besonders für quantitative Untersuchungen sehr grofsen Uebelstande wird vorgebeugt, wenn man die Schale an der Seitenwand heifser als am Boden erhält, weil dann die sich hinaufziehende Salzlösung völlig austrocknet und für die nachfolgende einen Damm bildet. Geschieht das Abdampfen beim oder nahe beim Siedepunct der Flüssigkeit, so muss man diese beständig umrühren, vor allem, wenn diese dickflüssig ist oder feste Stoffe abzusondern anfängt, weil sonst, durch plötzliche Dampfentwicklungen an einigen sehr heifs oder gar trocken gewordenen Stellen des Bodens der Schale, kleine Explosionen erfolgen, und einen Theil der Masse hinausschleudern können. Besonders ist diese Vorsicht nöthig, wenn ein schweres Pulver in der Flüssigkeit am Boden liegt, da hiedurch die Mittheilung der Hitze nach oben sehr verlangsamt, dagegen unten so angehäuft wird, dass zuletzt der am Boden des Gefäfses entwickelte Wasserdampf das auf ihm lastende Pulver unter starken Stöfsen in die Höhe wirft, wodurch sowohl das Gefäfs, falls es von Glas ist, zertrümmert, als auch ein Theil des Abzudampfenden hinausgeschleudert werden kann. Um dies zu ver-

Digitized by Google

hüten und doch schnell abzudampfen bringt Berzelius solche Flüssigkeiten in einen Platintiegel, und legt diesen auf das Gestell einer Oellampe mit einfacher Flamme, so geneigt, dass diese den Tiegel nur seitwärts trifft, also nur auf die Flüssigkeit wirkt, ohne merklich das an deren Boden befindliche Pulver zu erwärmen. Ist die Flüssigkeit so weit abgedunstet, dass ihr Rand von der Flamme getroffen werden würde, so muss man letztere fortrücken, so dass sie nur oberhalb der Flüssigkeit auf den Tiegel wirkt, weil sonst am Rande der Flüssigkeit Salzmasse eintrocknen und wegspringen könnte. Auf gleiche Weise lassen sich auch die vorhin erwähnten Efflorescenzen beim Abdampfen verhüten. Am vollständigsten und besten kann dieses Aufstofsen und Spritzen bey analytischen Arbeiten vermieden werden, wenn man das Abdampfen auf einem Wasserbade vornimmt, in einem etwas gröfsern Platin- oder Silbertiegel, der dazu sehr geeignet ist. Die saure Flüssigkeit, aus welcher bei einer Mineralanalyse durchs Eintrocknen die Kieselerde quantitativ bestimmt werden soll, kann selbst bei der gröfsten Vorsicht nicht über Lampenfeuer, oder überhaupt über freiem Feuer, abgedampft werden, weil sich bei einer gewissen Concentration eine Gallerte bildet, bei der Verluste durch das Aufstofsen unvermeidlich sind. Solche Flüssigkeiten müssen nothwendig auf dem Sandbade entweder in sehr gelinder Wärme oder, wenn man die Operation durch stärkere Hitze beschleunigen will, unter stetem Umrühren in einer Porzellanschale abgedampft werden.

Im Grofsen wird diese Art des Abdampfens entweder über freiem Feuer oder mittelst Wasserdämpfe oder erhitzter Flüssigkeiten bewerkstelligt, in Kesseln oder Pfannen, die dem jedesmaligen Zweck angepasst sind. Ersparung von Zeit und Brennmaterial ist hierbei eine Hauptbedingung, nach der sich die Construction der Abdampfgefäfse richten muss. Wo Flüssigkeiten nur bis zu einem gewissen Punct, z. B. bis 75 oder 80° R., erhitzt werden dürfen, weil sie sonst Zersetzungen erleiden, ist die Heizung mit Wasserdämpfen sehr vortheilhaft, und daher hat man sie in neuerer Zeit mehrfach zur Eindampfung des Zuckersyrups, zur Bereitung von Extracten etc. angewandt. Man bringt hiebei das Wasser in einem durch einen Deckel oder Helm verschlossenen Kessel zum Sieden, und leitet aus ihm die Dämpfe durch eine Röhre unter die Abdampfgefäfse in den Zwischenraum der doppelten Böden, mit denen diese Gefäfse alsdann versehen sind, und von welchen der untere zur gelegentlichen Ablassung des aus dem Dampf verdichteten Wassers einen Hahn besitzt. Die Heizung mit dem Dampf hat den Nutzen, dass man mit einem einzigen Feuer zugleich mehre Abdampfungen betreiben kann; auch verhütet sie das Anbrennen und Ansetzen der aus den Flüssigkeiten sich abscheidenden Stoffe. Zur Verhütung des letztern Uebelstandes hat man auch bei Abdampfungen über freiem Feuer, z. B. in Westindien bei Abdampfung des Zuckerrohrsafts, die Einrichtung getroffen, dass die Pfanne mit dem Boden unmittelbar auf Mauerwerk steht und das Feuer nur um ihre Seitenwand circulirt, so dass, da die Pfanne zugleich fortwährend voll erhalten wird, und der zu Boden fallende Zucker nicht mehr vom Feuer getroffen wird, man diesen mit Löffeln ausschöpfen kann. Zu gleichem und ähnlichen Zwecken hat man sich auch im Grofsen, statt des freien Feuers, der Heizung mit Bädern von Oel, Thran, Steinkohlentheer, Chlorcalciumlösung u. s. w. bedient. Zu dieser Art von Abdampfung gehört ferner noch das von Cleland in die Zuckersiederei ein-

Digitized by Google

geführte Gradiren mit heifser Luft. Die Zuckerlösung wird dabei zunächst in einer durch Dampf geheizten Pfanne erwärmt, und dann durch eine Pumpe in einen über der Pfanne befindlichen flachen Behälter gebracht, aus dessen siebförmig durchlöchertem Boden sie jetzt über ein ringsum eingeschlossenes System von mehren Reihen horizontaler, dicht zusammenliegender kupferner Röhren, die sämmtlich durch Dampf geheizt sind, wieder in die Pfanne herabträufelt, während zugleich von unten, dicht über der Pfanne, heifse Luft durch die Zwischenräume der Röhren geleitet und, nachdem sie das ganze System durchstrichen, oben mit den Dämpfen hinausgelassen wird. Continuirliche Wiederholung dieses Processes bringt die Zuckerlösung bald auf den nöthigen Concentrationsgrad. Endlich sind hieher auch noch Vorrichtungen zu rechnen, wie z. B. der Field'sche Ofen, wo in einem schrankförmigen Verschlusse flache Abdampfschalen etagenmäfsig über einander stehen, und Luft, die in den Kanälen eines darunter befindlichen Ofens geheizt worden ist, dicht über die Oberfläche der in den Schalen befindlichen Flüssigkeiten fortgeleitet wird.

Das Abdampfen im geschlossenen Raume ohne Entfernung der Luft wendet man im Kleinen hauptsächlich an, um zerfliefsliche Salze in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten. Es wird einfach dadurch bewirkt, dass man die Schale, welche die abzudampfende Flüssigkeit enthält, in oder, mittelst einer Unterlage, auf eine gröfsere, etwa zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Schale setzt, und das Ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Letztere kann auf einer lackirten Holzplatte oder einer ebenen Porzellanscheibe stehen, und schliefst für diesen Zweck schon hinreichend, wenn sie auch nicht am Rande abgeschliffen ist. Zur vollen Abhaltung der äufsern, immer mehr oder weniger feuchten, Luft bestreicht indess v. Bonsdorff den Rand der Glocke mit Talg, wodurch allerdings ein dichterer Verschluss bewirkt wird. Auch hat derselbe diese Vorrichtung dahin abgeändert, dass er zur Aufnahme der Schwefelsäure eine Schale, von Glas oder Porzellan, mit ebenem Boden und fast senkrecht aufsteigender Wandung nimmt, und in diese eine Glasglocke von solcher Gröfse stellt, dass sie eben Platz in der Schale hat. Die Glocke ist oben mit einer Oeffnung versehen, damit man zu den Abdampfschalen kommen könne, ohne genöthigt zu seyn, dieselbe aus der Schwefelsäure zu heben, was übrigens, wenn es nöthig ist, mit Vorsicht geschehen muss, damit nichts von der daranhängenden Säure in die Schalen falle. Für gewöhnlich wird die Oeffnung durch eine ihren Rand luftdicht umschliefsende Glasglocke verstöpselt. Die Abdampfschalen ruhen auf Spitzgläsern, die in der Schwefelsäure stehen, und sind, damit man sie auch in geneigter Lage aufstellen könne, was zum vollständigen Absondern der Kristalle von ihrer Mutterlauge nothwendig ist, aufserhalb am Boden mit einem Knopf versehen, mit dem man sie auf den Rand des untergestellten Glases stützen kann, wie es Fig. 1, Taf. I vollends verdeutlichen wird. Die Spitzgläser dienen dabei zur Auffangung der Mutterlauge. Das Abdampfen in diesen Apparaten beruht, wie leicht begreiflich, darauf, dass die concentrirte Schwefelsäure den aus der Salzlösung aufsteigenden Wasserdampf absorbirt. Die Luft dabei hat nur den Nutzen, dass sie die Verdampfung verlangsamt, ohne welches man selten gut ausgebildete Kristalle erhalten würde. Sollte die Verdunstung dennoch zu schnell vor sich gehen, ein Theil der bereits gebildeten wohl gar verwittern, so muss

Digitized by Google

man eine weniger concentrirte Schwefelsäure anwenden. Der oben beschriebene Apparat ist übrigens mancher Abänderung fähig, und Jeder, der einige Erfahrung in chemischen Arbeiten hat, wird denselben nach seiner Einsicht und Bequemlichkeit einrichten.

Das Abdampfen im geschlossnen luftleeren oder luftverdünnten Raum, ein von Leslie zuerst angegebenes Verfahren, weicht nur darin von dem eben beschriebenen ab, dass man mittelst einer Luftpumpe die Luft zum Theil oder ganz aus dem Apparat entfernt. Natürlich muss dieser hiebei luftdicht schliefsen, und daher ist es nöthig, dass sowohl der Rand der Glocke als auch die Platte, die ihr zur Unterlage dient, wohl abgeschliffen sey. Um die innige Berührung zwischen beiden noch mehr zu befördern, ist es gut, den Glockenrand vorher mit Fett oder einem Gemenge von Fett, Wachs und Terpentin zu bestreichen. Will man die Glocke nicht unmittelbar auf den Teller der Luftpumpe stellen, damit man diese auch noch zu anderen Zwecken benutzen könne, so nimmt man zur Unterlage dieses Abdampfapparats eine mattgeschliffene Platte von dickem Spiegelglase, und setzt auf diese eine am Rande gleichfalls abgeschliffene Glasglocke, versehen oben mit einer durch einen Hahn verschliefsbaren Oeffnung, welche durch eine biegsame lange Bleiröhre mit der Luftpumpe zu verbinden ist. Als austrocknende Substanz wendet man, je nach den Umständen, concentrirte Schwefelsäure, geschmolzenes und zerstückeltes Chlorcalcium, geglühte und grobgepülverte Pottasche u. s. w. an; Leslie empfiehlt sogar getrocknete Hafergrütze. Bei Anwendung dieser Methode darf man die Glocke nicht sogleich ganz luftleer machen, weil sonst die Flüssigkeit die in ihr enthaltene Luft so plötzlich entlässt, oder, wenn sie sehr flüchtiger Natur ist, so stark aufsiedet, dass dadurch leicht ein Theil derselben überspritzen könnte. Man verdünne daher anfangs die Luft nur bis zu einer Elasticität von zwei bis drittehalb Zoll Quecksilberhöhe, warte dann eine Viertelstunde, und fahre nun fort, in Pausen von 15 bis 20 Minuten den innern Druck jedesmal um einen Zoll der Barometerprobe zu vermindern, so lange es die Luftpumpe zulässt (S. Luftpumpe). Das Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe ist bei chemischen Untersuchungen von häufiger Anwendung. Man bedient sich desselben in allen Fällen, wo ein rasches Verdunsten bei Ausschluss der Luft erforderlich ist. Will man die Verdunstung noch mehr beschleunigen, so stellt man die Abdampfschalen in ein Gefäfs mit erwärmtem Sand.

In neuerer Zeit ist das Abdampfen im luftverdünnten Raume auch zu technischen Zwecken angewandt, namentlich von Howard zum Einsieden des Zuckersyrups. Das Verfahren sieht aber hier mehr einer Destillation ähnlich, und wird auch immer durch Wärme unterstützt. Der Apparat besteht aus einem flach gewölbten Abdampfkessel, der luftdicht mit einem Helm und mit einer Vorlage versehen ist, und durch Dampf geheizt wird. Hähne, die an den geeigneten Stellen angebracht sind, dienen dazu, um einerseits die abzudampfende Flüssigkeit ein- und auszulassen, andererseits aber, um die Luft fortzuschaffen. Letzteres geschah früher mittelst einer Luftpumpe, gegenwärtig treibt man aber vortheilhafter die Luft mittelst eines Dampfstroms aus, der zu dem Ende aus einem besondern Dampfkessel durch den ganzen Apparat geleitet wird. Nach dieser Entfernung der Luft wird der Apparat wieder luftdicht verschlossen, der Kessel erwärmt und die Vorlage abgekühlt, wozu diese mit einem Gefäfse umgeben ist, in dem kaltes Wasser beständig erneut

Digitized by Google

wird. Klar ist, dass jetzt eine Destillation bei einer verhältnissmäfsig niedrigen Temperatur eintreten wird. Näheres darüber bei dem Artikel Zucker.

Ein ähnliches Destillations-Verfahren wendet Berzelius im Kleinen an, um Lösungen abzudampfen, die einerseits vor dem Zutritt der Luft geschützt werden müssen, andererseits aber nicht unter die Luftpumpe gebracht werden dürfen, weil ihre Dämpfe dieselbe angreifen, wie z. B. Lösungen von Schwefelbasen, Schwefelsalze. Das Verfahren unterscheidet sich indess von dem vorigen wesentlich dadurch, dass zwar der Zutritt der äufseren Luft, nicht aber ihr Druck auf die abzudampfende Flüssigkeit abgehalten ist. Die Flüssigkeit befindet sich nämlich in einer tubulirten Glasretorte, deren Hals mittelst eines durchbohrten Korks mit einer tubulirten Vorlage verbunden ist, aus deren Oeffnung ein dünnes offenes Rohr in die freie Luft führt. Die Tubulatöffnung der Retorte ist mit einem Pfropfen verschlossen, durch den luftdicht ein Glasrohr geht, welches darin fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit hinabreicht, draufsen aber rechtwinklicht umgebogen ist und zu einer Entwicklungsflasche führt, aus welcher Kohlensäure oder besser noch Wasserstoffgas entbunden wird. Dies Gas streicht also durch den ganzen Apparat, und führt, wenn die Flüssigkeit erhitzt wird, die Wasserdämpfe schneller fort, als es durch blofse Destillation geschehen würde.

Je nach dem Zweck des Abdampfens ist auch der Concentrationsgrad, welchen man dabei der abdunstenden Flüssigkeit geben muss, verschieden. Wir verweisen deshalb auf die einzelnen Artikel, namentlich auf den: Kristallisirung.

Abdampfgefäfse. Die Gefäfse, deren man sich bei chemischen, namentlich analytischen Untersuchungen zu Abdampfungen bedient, sind entweder Tiegel, oder Bechergläser, oder eigentliche Abdampfschalen, offene, flache Schalen, mit ebenem oder wenig gewölbten Boden, von Glas, Porzellan oder Metall, namentlich von Platin und Silber. Blei, Zinn und Kupfer werden nur im Grofsen bei pharmaceutischen und technischen Operationen als Material zu Schalen, Pfannen und Kesseln angewandt. Platinschalen sind zwar am theuersten, aber auch am vorzüglichsten, und überall anwendbar, wo nur nicht Königswasser in der Flüssigkeit zugegen ist, oder sich Chlor oder Brom aus derselben entwickeln könnten. Nothwendig sind sie, im Fall die Flüssigkeit freie Säure enthält, besonders für Mineralanalysen bei der ersten Abdampfung oder sogenannten Gelatinirung. Glasschalen sind hiezu nicht anwendbar, weil sie gewöhnlich von der überschüssigen Säure angegriffen werden, auch beim Eintrocknen der Masse, wenn es nicht sehr vorsichtig geschieht, leicht springen. Porzellanschalen, obwohl sonst anwendbar, haben dagegen den Nachtheil, dass man auf ihnen, wegen ihrer weifsen Farbe, leicht einen Theil der herauszunehmenden Kieselerde übersieht. Schalen von Silber, jedoch von chemisch reinem, sind in allen Fällen anwendbar, wo die Flüssigkeit nur keine freie Säure enthält; besonders geeignet sind sie zum Einkochen alkalischer, zumal ätzender Laugen, und hiebei haben sie selbst den Vorzug vor den Platinschalen, weil diese beim Eintrocknen und Schmelzen des Aetzkali's bedeutend angegriffen werden. Als Glasschalen dienen Uhrgläser oder ausgesprengte Boden zerbrochener Kolben und Retorten. Glasgefäfse mit unebenen oder einwärts gebogenen Boden darf man nicht anwenden, weil diese

Digitized by Google

fast immer springen. Aus gleichem Grunde darf man beim Eintrocknen einer Substanz die Temperatur nie bis zur Siedhitze des Wassers steigern. Eben so hat man dafür zu sorgen, dass beim Abdampfen der Rand der Glasschale nicht bedeutend heifser werde, als die Flüssigkeit, weil sonst bei der geringsten Erschütterung, welche die kältere Flüssigkeit mit den heifsen Stellen in Berührung bringt, unfehlbar ein Zerspringen der Schale erfolgt. Auch beim Abheben der Schalen, insbesondere der halbkugelförmigen, ist die Vorsicht zu beobachten, dass man sie nicht am Rande, sondern unten anfasse. Schalen von ächtem Porzellan sind, nächst denen von Platin, die anwendbarsten. Auch Schalen von Gesundheitsgeschirr sind brauchbar, jedoch wegen ihrer gröfseren Stärke mehr dem Zerspringen ausgesetzt, was bei Schalen von ächtem Porzellan nur bei sehr plötzlichem Temperaturwechsel zu fürchten ist. Wedgewoods Steingut eignet sich nicht zu Abdampfschalen, weil es nicht nur leicht springt, sondern auch von den Flüssigkeiten durchdrungen wird. Chinesisches Porzellan wird von sauren Auflösungen bald angegriffen. Die gewöhnlichsten Formen der Abdampfschalen ersieht man an Fig. 2, Taf I.

Abdampfgefäfse von Zinn werden selten zu chemischen Untersuchungen, sondern meist nur zu pharmaceutischen Zwecken, namentlich zur Bereitung der Extracte, angewandt. Schalen und Kessel, aus gewalzten Bleiplatten getrieben, sind zu manchen Arbeiten im Grofsen, wo man die leicht zerbrechlichen Glas- und Porzellanschalen den Arbeitern nicht anvertrauen darf, unumgänglich nöthig. So z. B. bedient man sich zum Abdampfen von Alaun- und Kupfervitriollaugen bleierner Pfannen, in welchen die Flüssigkeit mittelst horizontal durchlaufender Röhren von Eisen, die gleichfalls mit Bleiplatten belegt sind, erhitzt wird. Salzsoole wird in eisernen, Salpeterlauge, Zuckerlösung in kupfernen Gefäfsen abgedampft. Bleierne Gefäfse werden unter den Säuren nur von der Salpeter- und ein wenig von der Essigsäure angegriffen, ja selbst von diesen nur höchst unbedeutend, wenn Schwefelsäure oder ein Salz derselben zugegen ist. Mit Ausnahme dieser Säuren, der aetzenden Alkalien und der von Blei gefällt werdenden Metallösungen kann man die meisten Lösungen in Bleigefäfsen abdampfen. Aus den pharmaceutischen Laboratorien sind sie jedoch wegen möglicher Verunreinigung der Präparate mit einem geringen Antheil Blei gänzlich verbannt.

Abdampf-Oefen. Für technische Zwecke bedient man sich, um das Abdampfen mit Vortheil zu betreiben, besonders eingerichteter Oefen von zuweilen ziemlich zusammengesetzter Bauart. Einige derselben sind bereits in dem Artikel Abdampfen aufgeführt; andere sollen bei ihren speciellen Anwendungen noch erwähnt werden. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen bedient man sich von Vorrichtungen, die den Namen Abdampföfen erhalten könnten, nur des Sand-, Wasser- und Dampfbades. Die einfachste Form des Dampfbades, in welcher dasselbe zu Abdampfungen geringer Mengen von Flüssigkeiten über der Weingeistlampe mit vieler Bequemlichkeit angewandt werden kann, besteht in einer Porzellanschale mit aufgepasstem ringförmigen Deckel von Kupfer- oder Eisenblech, dessen kreisrunder Ausschnitt eine kleinere Porzellanschale aufnimmt. In letztere giefst man die abzudampfende Flüssigkeit, in erstere, etwa bis zu ihrer Hälfte, reines Wasser, welches durch eine dar-

Digitized by Google

unter gestellte Weingeistlampe fortwährend im Sieden erhalten wird. In neuerer Zeit hat man auch den Ring der gröfseren Schale von Porzellan und mit ihr aus einem Stücke verfertigt, was den Apparat noch mehr vereinfacht. Eine Erhöhung der Temperatur über 100° C. ist nicht zu befürchten, da die kleinere Schale in dem Ringe selten so dicht schliefsen wird, dass nicht der Dampf aus der gröfseren Schale leicht entweichen könnte. (S. Fig. 3, Taf. I.)

Die unter dem Namen Abdampf-Apparate besonders für pharmaceutische Operationen angegebenen und angewandten Oefen dienen gewöhnlich nicht blofs zum Abdampfen, sondern auch zum Digeriren und Extrahiren. Meistens beruhen sie auf der Anwendung des Wasserdampfs als Heizmittel, und daher sollen sie unter dem Artikel Dampfbad näher beschrieben werden.

Abgiefsen (*Decantatio. — Décantation*). Das Absondern einer Flüssigkeit von dem in ihr befindlichen Bodensatz durch allmäliges Neigen des Gefäfses, so dass sie langsam über den Rand desselben abfliefst. Diese Operation wird eigentlich nur im Kleinen angewandt; bei Prozessen im Grofsen, wo sie wegen des Gewichts der Gefäfse und ihres Inhalts nur schwierig ausführbar wäre, nimmt man dagegen die Flüssigkeit mit einem Heber ab, oder lässt sie durch Hähne ausfliefsen, deren mehre in verschiedener Höhe am Fasse angebracht sind, und die man von oben herab einen nach dem andern öffnet, so wie es die fortschreitende Ablagerung des Bodensatzes gestattet. Bei analytischen Untersuchungen wird das Abgiefsen häufig erfordert, besonders um Flüssigkeiten auf die Filter zu bringen. Da hiebei durchaus nichts von der Flüssigkeit verloren gehen darf, so hat man sorgfältig zu verhüten: 1) dass kein Tropfen an der Aufsenseite des Gefäfses herabfliefse und 2) dass in dem Trichter kein Spritzen verursacht werde. Den ersten Uebelstand vermeidet man, wenn man dafür sorgt, dass der abfliefsende Strahl keinen zu spitzen Winkel mit der Wand des Gefäfses macht. Das Gefäfs muss daher nicht zu voll sein, und seine Wand nicht senkrecht in die Höhe gehen, sondern am Rande glockenförmig nach Aufsen biegen. Noch sicherer lässt sich das Herabfliefsen an der Aufsenseite vermeiden, wenn man die Stelle des Randes, wo man ausgiefst, mit etwas Talg bestreicht; dann ist man nicht von der Form des Gefäfses abhängig. Der Reinlichkeit wegen steckt Berzelius das dazu anzuwendende Stück eines Talglichts in einen Cylinder von Holz oder Bein, aus dem es am Rande etwas hervorragt. Bei sehr heifsen Flüssigkeiten oder starken Aetzlaugen ist jedoch der Talg nicht anwendbar. Was den zweiten Uebelstand, das Umherspritzen, betrifft, so wird er vermieden, wenn man die Flüssigkeit nicht in einem freien Strahle auf den Trichter giefst, sondern längs einem nassen Glasstabe herabfliefsen lässt, den man, während man das Gefäfs mit der einen Hand hält und langsam neigt, mit der andern Hand an die mit Talg bestrichene Stelle setzt, so dass er beinahe einen rechten Winkel mit der Wand des Gefäfses bildet und dicht über der Flüssigkeit im Trichter endet. Statt dieser Art des Abgiefsens bedient man sich auch sehr häufig einer Saugröhre (Stechheber, *Pipette*), um Flüssigkeiten ohne Verlust aus einem Gefäfse in ein anderes zu bringen. Bei Anwendung von Platingefäfsen ist übrigens das Bestreichen des Randes mit Talg nicht erforderlich.

Abknistern, Decrepitiren (*Decrepitatio. — Décrépitation*). Gewisse Salze enthalten in krystallisirtem Zustande zwischen ihren Lamellen

Digitized by Google

eine Portion Wasser mechanisch eingeschlossen, theils ohne eigentliches zu ihrer Zusammensetzung gehörendes Kristallwasser, wie z. B. das Kochsalz, theils neben denselben, wie z. B. das essigsaure Kupferoxyd, der Brechweinstein. Wenn man solche Kristalle erhitzt, um sie zu trocknen, so werden sie von jenem in Dampf verwandelten mechanisch eingeschlossenen Wasser mit einem eigenthümlichen Geknister oder Geprassel auseinander gesprengt und in Splittern umhergeworfen. Diese Erscheinung nennt man Verknistern, das dabei fortgehende Wasser: Verknisterungswasser (Decrepitationswasser), und die Vertreibung desselben durch Erhitzen der Kristalle: Abknistern. Enthalten die Kristalle neben dem Decrepitationswasser, dessen Menge übrigens nach der Gröfse der Kristalle veränderlich ist, chemisch gebundenes Wasser, Kristallwasser, so geht dies immer später fort, und zwar, da es gleichförmig verbreitet und selbst in dem kleinsten Theile des Salzes enthalten ist, ruhig, ohne alles Geräusch. Bei Mineralien, die ein blättriges oder späthiges Gefüge haben, könnte das Zerspringen unter Geknister auch durch die von der Wärme bewirkte ungleiche Ausdehnung der Theile, so wie durch eingeschlossene Luft hervorgebracht werden. In der Regel decrepitiren alle metallischen Mineralien in der Hitze.

Abkochen, Absieden (*Decoctio. — Décoction*). Das Sieden fester Stoffe, besonders Pflanzenkörper, mit Wasser, um die in diesem löslichen, nicht flüchtigen Bestandtheile auszuziehen. Das Erzeugniss dieser Arbeit heifst Absud oder Decoct.

Abkühlen (*Refrigeratio. — Réfrigération*). Das absichtliche Befreien eines Körpers, einer Flüssigkeit, von seiner überflüssigen Wärme. Es geschieht immer durch Umgebung des Abzukühlenden mit einem kälteren Mittel; die Vorrichtungen dazu sind indess verschieden nach dem jedesmaligen Zweck. Siehe Destillation, Glasfabrication, Kältemischung. Das einfachste Mittel, eine Flüssigkeit abzukühlen, besteht darin, dass man sie in dem Gefäfse mit kaltem Wasser umgiebt; ein künstlicheres, auf die Verdunstungskälte gegründetes, bieten die *Alcarrazas* dar.

Ablöschen (*Éteindre*). Das Eintauchen, namentlich von glühendem Stahl, in kaltes Wasser oder eine andere zweckmäfsige Flüssigkeit, um ihn schnell abzukühlen und dadurch zu härten. Siehe Stahl. Auf Kupfer hat diese Operation, nach Mongez, keinen bleibenden Einfluss, und das aus Kupfer und Zinn bestehende Glockengut wird, nach d'Arcet, durch sie sogar weicher.

Abrauchen s. Abdampfen.

Abrazit s. Zeagonit.

Abschäumen (*Despumatio. — Despumation*). Eine pharmaceutische und technische Arbeit, darin bestehend, dass man mit einem durchlöcherten Löffel, dem Schaumlöffel, die Unreinigkeiten absondert, welche sich beim Sieden einer Flüssigkeit, z. B. einer Honig- oder Zuckerlösung, auf die Oberfläche begeben, theils für sich, theils nach Zusatz von Eiweifs oder Ochsenblut.

Abschwefeln. Ein unpassender und auch nicht sehr gewöhnlicher Ausdruck für das Verkoaken der Steinkohle im Grofsen.

Absieden s. Abkochen.

Absinthin s. Wermuthbitter.

Absorption der Gase und Dämpfe (*Absorptio. — Absorption*).

Digitized by Google

Viele, ja unter den geeigneten Umständen wohl alle flüssigen und starren Körper, besonders poröse und gepülverte, haben die Eigenschaft, dass sie, ohne ihren Aggregatzustand zu ändern, Gase und Dämpfe in sich aufnehmen, mit welchen sie keine wahrhaft chemischen Verbindungen zu bilden im Stande sind. Diesen Vorgang nennt man Absorption, Verschluckung, Einsaugung.

Für gewöhnlich pflegt man diese Benennungen in einem allgemeineren Sinne zu nehmen, nämlich darunter eine jede Aufnahme von Gas oder Dampf durch starre und flüssige Körper zu verstehen, gleichviel, von welcher Art das dabei entstandene Product ist *). So sagt man, Phosphor absorbire das Sauerstoffgas, Aetzkali das Kohlensäuregas, Kohle das Ammoniakgas, Chlorcalcium den Wasserdampf u. s. w. Bei näherer Beschäftigung mit diesen Erscheinungen ist es aber gut, wie man es auch immer gethan hat, mit dem Namen Absorption nur die Fälle zu umfassen, in denen keine Verbindungen nach festen Verhältnissen erzeugt werden. Der Grund hiezu ist hauptsächlich der, dass bei diesen Absorptionen Umstände in Betracht kommen und ein eigenes Studium erheischen, welche auf die Bildung der eigentlich chemischen Verbindungen keinen oder nur einen untergeordneten und beschränkten Einfluss ausüben.

Alle eben bezeichneten Fälle von Absorption werden nämlich wesentlich durch Temperatur und äufseren Druck bedingt, in dem Maafse, dass man durch zweckmäfsige Abänderung eines dieser Umstände oder beider die Menge des Absorbirten innerhalb gewisser Gränzen in jedes beliebige Verhältniss zur Menge des Absorbirenden bringen kann. Dies ist bei den Absorptionen, die auf Bildung wahrhaft chemischer Verbindungen beruhen, nicht so der Fall. Druck und Temperatur sind zwar auch auf diese Verbindungen nicht ohne Einfluss, insofern die Bildung oder das Bestehen derselben in einigen Fällen an einen gewissen Druck, und in sehr zahlreichen an eine gewisse Temperatur geknüpft ist; allein die Bestimmtheit der Bestandtheilsverhältnisse, welche eben das charakteristische Kennzeichen der eigentlich chemischen Verbindungen ist, wird dadurch nicht aufgehoben. So beginnt die Absorption des Sauerstoffgases durch Phosphor unter gewöhnlichem Luftdruck bei etwa 24 bis 28° C., und unter fünffach geringerem Druck (oder wenn es, wie in der gemeinen Luft, durch Stickgas bis zum fünffachen Volum verdünnt ist) schon bei 7° C.; aber in beiden Fällen ist die absorbirte Gasmenge gleich, wie das Product, die phosphorige Säure, sobald nur nicht das ruhige Leuchten des Phosphors durch Erhöhung der Temperatur über die angezeigten Minima in flammende Verbrennung übergegangen ist, in welchem Fall aber doch nur eine andere feste Verbindung, die Phosphorsäure, entstanden sein wird. Wie der Phosphor den Einfluss des Drucks und der Temperatur auf die Bildung einer chemischen Verbindung erläutert, so giebt das Bicarbonat von Kali ein Beispiel von dem Einfluss beider Umstände auf das Bestehen einer solchen. Setzt man dieses Salz, in Wasser von gewöhnlicher Temperatur gelöst, unter der

*) Auch die Eigenschaft der festen porösen Körper, tropfbare Flüssigkeiten in sich aufzunehmen, ohne selbst dabei den Zustand der Festigkeit zu verlieren, d. h. zu zerfallen oder sich zu lösen, belegt man mit dem Namen Absorption. So sagt man, der Thon, die Kohle absorbire Wasser u. s. w. Diese Erscheinungen sollen in dem Artikel: Capillarität näher betrachtet werden.

Digitized by Google

Glocke der Luftpumpe einem geringen Druck aus, oder bringt man seine Lösung unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden, so wird es sogleich unter Aufbrausen zersetzt; allein die Entweichung der Kohlensäure richtet sich nicht genau nach der Gröfse des Drucks oder der Temperatur, sondern geht in beiden Fällen, wie H. Rose beobachtet, bis zu einem bestimmten Punct, bis zu dem, welcher dem Sesquicarbonat entspricht. Solche Beschränkungen finden nun bei den Absorptionen, von welchen in diesem Artikel die Rede sein soll, nicht statt; sie liefern Verbindungen von wie es scheint ganz unbestimmten Verhältnissen, ähnlich den Lösungen der Salze in Wasser, nur dass diese alleinig von der Temperatur und nicht vom Druck modificirt werden.

Diesen Grundsätzen gemäfs übergehen wir hier also die Absorption der sauren Gase durch Alkalien, die des Ammoniakgases durch Säuren, die des Sauerstoffgases durch Phosphor, die des Chlorgases durch Metalle u. s. w., weil in allen diesen Fällen ächt chemische Verbindungen entstehen. Auch die Absorption des Wasserdampfs durch wasserfreie und selbst concentrirte Schwefelsäure oder entwässerte leichtlösliche Salze gehört dahin; geschieht sie aber durch eine verdünntere Schwefelsäure oder durch Salzlösungen, so zählen wir sie den eigentlichen Absorptionen bei. Wenn nämlich trockne Salze Wasserdampf verschlucken, kann man sagen, es geschehe, weil sie dadurch ihr Krystallwasser aufnehmen; wenn sie aber, in mehr Wasser gelöst, als zu ihrer Lösung nöthig ist, noch fortfahren, wiewohl in schwächerem Grade, dies Vermögen zu äufsern, so lässt sich nicht füglich annehmen, dass es in Folge der Tendenz zur Bildung einer chemischen Verbindung geschehen sei. Dasselbe gilt von der Schwefelsäure auf einer gewissen Stufe von Verdünnung, wo sie so leicht Wasser anzieht und abgiebt, dass sie durch die Zu- und Abnahme ihres Gewichts in freier Luft förmlich als Hygrometer benutzt werden kann. Von den Absorptionen des Alcohol- und Aetherdampfs in gewöhnlicher Temperatur durch das sogenannte englische Vitriolöl würde nur die letztere hier zu betrachten sein, da der Aetherdampf, wie Magnus gefunden, durch Wasser vollständig wieder ausgetrieben wird, der Alcoholdampf aber mit jenem Vitriolöl eine chemische Verbindung, die Weinschwefelsäure, liefert; die Absorption des Aetherdampfs durch wasserfreie Schwefelsäure gehört aber wiederum nicht hieher, da durch dieselbe die Aetherschwefelsäure entsteht. Dagegen werden alle Absorptionen durch starre Körper Gegenstand unserer Betrachtungen ausmachen, sobald diese Körper, wie z. B. Kohle und Meerschaum, dabei keine Veränderung in ihren Haupteigenschaften erleiden.

Die Klassificirung der Absorptionen würde mit gar keiner Schwierigkeit verknüpft sein, wenn sich immer streng festsetzen liefse, was eine chemische Verbindung sei oder nicht. Viele derselben sind aber von ungemein lockerer Art, können z. B. nur in Auflösungen Bestand haben, werden schon durch geringfügige Temperaturunterschiede zersetzt, und ermangeln so sehr aller charakteristischen Eigenschaften, dass es oft schwer hält, sie von blofsen Gemengen oder Lösungen zu unterscheiden. Umgekehrt nehmen die sogenannten Lösungen nicht selten den Charakter der schwächeren Verbindungen in dem Grade an, dass es zweifelhaft bleiben muss, für was man sie eigentlich zu halten habe. Dieser Fall tritt z. B. ein bei der Absorption des Ammoniak- und des Chlorwasserstoffgases vom Wasser. Es ist möglich, ja selbst wahrscheinlich, dass das Wasser chemische Verbindungen nach festen Atomenverhältnissen

Digitized by Google

mit diesen Gasen eingehe, aber es fehlt an Mitteln, diese unter den vielen übrigen Lösungen zu erkennen. Dagegen giebt es Umstände, welche dafür zu sprechen scheinen, dass hier blofse Lösungen entstehen; es zeigen sich z. B. beim Fortgange der Anschwängerung des Wassers mit diesen Gasen keine Sprünge in der Absorption oder in der Spannkraft des Dampfs der entstandenen Mischung, wie man sie doch vermuthen könnte, wenn chemische Verbindungen gebildet würden. Man kann auch nicht die Wärmeentwicklung, welche bei diesen Absorptionen stattfindet, als unzweideutige Anzeige der Bildung chemischer Verbindungen ansehen, denn Wärme wird auch in Fällen entwickelt, wo sicher keine Verbindungen der Art entstehen, wie z. B. bei der Absorption des Ammoniakgases durch Kohle. Nur der Grad der Wärmeentwicklung könnte allenfalls ein sicheres Kriterium abgeben, allein auch dabei würde für jetzt noch Manches dem individuellen Urtheil überlassen bleiben, zumal es an genauen Messungen der bei Absorptionen entwickelten Wärme noch gänzlich fehlt.

Wenn es sich blofs darum handelte, zu bestimmen, welche Erscheinungen in das Kapitel von der Absorption gehören, würde die Frage, was eine chemische Verbindung, eine Lösung oder eine mechanische Vereinigung sei, keine grofse Bedeutung haben; allein diese Frage hängt innig mit der zusammen, von welchen Kräften die Absorption der Gase und Dämpfe bedingt werde. Wir wollen uns indess hier jeder theoretischen Erörterung enthalten, und vorerst die Erscheinungen selbst kennen lehren. Wir werden auch nicht weiter ängstlich nachzuforschen suchen, von welcher Art eine Absorption sei, sondern alle diejenigen in Betracht ziehen, welche vorwaltend vom Druck und von der Temperatur abhängig sind. Die Untersuchung, wie das Bestandtheilsverhältniss bei den durch diese Absorptionen gebildeten Verbindungen nicht blofs von der Natur des Gases und des absorbirenden Körpers, sondern auch vom Druck und von der Temperatur abgeändert wird, macht den Hauptgegenstand des Studiums dieser Erscheinungen aus, und bildet einen eigenen Zweig der Chemie, der nicht minder von Interesse ist, als das Studium der Verbindungen von festen Verhältnissen, gewiss auch eine viel gröfsere Ausdehnung besitzt, als man nach den bisherigen, nur in gewöhnlicher oder wenig erhöheter Temperatur angestellten Versuchen zu glauben geneigt sein könnte.

Wir beginnen mit den Absorptionen durch starre Körper, als den einfachsten Fällen, und werden darauf die verwickelteren Absorptionserscheinungen der Flüssigkeiten folgen lassen.

I. Absorption der Gase und Dämpfe durch starre Körper.

Wie bereits gesagt, äufsern alle starren Körper, sobald sie nur den dazu erforderlichen Grad von Porosität oder Zertheilung besitzen, die Fähigkeit, Gasarten zu verschlucken. Näher untersucht in dieser Beziehung sind indess nur wenige, und unter diesen vorzüglich die Kohle; sie zeigt das Absorptionsvermögen in einem hohen Grade und wurde auch lange Zeit hindurch als alleinig im Besitze desselben angesehen. Scheele und Fontana haben, wohl unabhängig von einander, gegen das Jahr 1777 das Absorptionsvermögen der Kohle entdeckt. Seit der Zeit ist dasselbe von Priestley, Saluzzo, Morveau, Morozzo, Delametherie, Rouppe und van Noorden, Parrot und Grindel,

Digitized by Google

van Mons, Brugnatelli und Vogel zum Gegenstand vieler mehr oder weniger genauen Versuche gemacht. Die sorgfältigste Untersuchung jedoch, bei der auf die meisten der hier in Betracht kommenden Umstände Rücksicht genommen ist, verdanken wir Theodor de Saussure in Genf. Sie erstreckt sich nicht allein auf die Kohle, sondern auch auf andere starre Körper und auf Flüssigkeiten; hier sollen jedoch zunächst nur die Ergebnisse in Betreff der Kohle auseinandergesetzt werden.

Absorption durch Kohle.

Die Gröfse der Absorption, d. h. die Schnelligkeit wie der Betrag derselben, hängt ab: 1) Von der Trockenheit und Luftleerheit der Kohle; 2) von dem Grade ihrer Dichtigkeit oder Porosität; 3) vom äufsern Druck auf das zu absorbirende Gas; 4) von der Temperatur; 5) von der Natur des zu absorbirenden Gases, und 6) von dessen Reinheit oder dessen Mengung mit andern Gasen und Dämpfen. Alle diese Bedingungen gelten auch für die übrigen starren Körper.

1) Trockenheit und Luftleerheit der Kohle. Das Absorptionsvermögen der Kohle für ein Gas, abgesehen davon, dass dieses rein und trocken sei, lässt sich nur dann mit Sicherheit bestimmen, wenn sie völlig frei ist von bereits eingesaugten Gasen und Dämpfen oder Flüssigkeiten. Ist dies nicht der Fall, so wird das Resultat unrein, und davon abhängig, wie viel bereits verschluckt worden und wie stark die Einsaugbarkeit des zu absorbirenden Gases gegen die des bereits absorbirten ist. Besonders von Einfluss ist hier der Wasserdampf. Wenn Kohle an freier Luft liegt, so nimmt sie beträchtlich an Gewicht zu, nach langer Zeit sogar 10 — 20 Procent, und diese Gewichtszunahme besteht nur zum kleinsten Theil aus Luft, meistens aus absorbirtem Wasserdampf. Bringt man eine solche Kohle in ein Gas, so absorbirt sie bei weitem nicht so viel davon, als sie im trocknen und luftleeren Zustande aufgenommen haben würde. Eben so verhält es sich mit dem Wasser, wenn dieses eingesogen worden ist. Buchsbaumkohle, die im trocknen und luftleeren Zustande das 35fache ihres Volums an Kohlensäuregas aufnahm, absorbirte nach Befeuchtung mit Wasser nur das 15fache Volum von diesem Gase, und während jene starke Absorption innerhalb 24 Stunden zu Stande kam, brauchte sie zu dieser geringen 14 Tage. Diese Erscheinung hängt mit der zusammen, dass das Wasser den gröfsten Theil eines jeden von der Kohle absorbirten Gases austreibt. 1 Vol. trockner Kohle, die 33 Vol. Kohlensäuregas verschluckt hatte, verlor, bei der Durchnässung, 17 Vol. von diesem Gase, also nahe so viel, als in dem eben angeführten Versuch die nasse Kohle weniger als die trockne aufgenommen hatte. Die Kohlensäure wird sogar mit solcher Gewalt aus der Kohle getrieben, dass Saussure meint, man könne durch Schütteln von Wasser mit der mit diesem Gase gesättigten Kohle Sauerwasser bereiten. Aehnlich dem Wasser und Wasserdampf verhalten sich übrigens gemeine Luft und andere Gasarten, wie weiterhin ausführlicher gezeigt werden soll.

Ein wesentliches Erforderniss bei der Anstellung von Absorptionsversuchen ist daher, dass die Kohle völlig trocken und luftleer in das zu verschluckende Gas gebracht werde. Dies bewirkt Saussure dadurch, dass er die Kohle, nachdem sie hinlänglich geglüht worden, schnell und noch heifs, wie es bereits Fontana gethan, unter Quecksilber taucht, und, wenn sie daselbst erkaltet ist, eben so rasch in das zu absorbirende

Digitized by Google

Gas bringt, das sich zu dem Ende in einer Röhre über Quecksilber abgesperrt befindet. Bei diesem Ablöschen nimmt die Kohle, besonders wenn man die Dichte des Buchsbaumholzes anwendet, so wenig Quecksilber auf, dass sie noch auf dem Wasser schwimmen kann. Morozzo, Rouppe, van Noorden und Andere liefsen die Kohle in besonders dazu eingerichteten verschlossenen Gefäfsen erkalten, ohne sie in Quecksilber zu tauchen. Diese Methode hat indess den Nachtheil, dass die Kohle, ehe sie zum Experiment angewandt wird, einen Theil der Luft des Gefäfses absorbirt.

Aus dem Obigen erhellt auch von selbst, dass die Gase nicht durch Wasser, sondern durch Quecksilber abgesperrt, und vorher wohl durch Chlorcalcium getrocknet seyn müssen. Ihre chemische Reinheit ist gleichfalls ein wesentliches Bedürfniss.

2) Dichtigkeit und Porosität der Kohle. Je dichter eine Kohle ist, je kleiner also ihre Poren sind, desto stärker erweist sich das Absorptionsvermögen, wenigstens bis zu einer gewissen Gränze. So absorbirt ein Volum

Korkkohle	von	0,1	specif. Gew.	fast keine	Luft	
Tannenkohle	-	0,4	-	- 4,5	Vol.	-
Buchsbaumkohle	-	0,6	-	- 7,5	-	-
Steinkohle vom Ruffiberg	-	1,326	-	- 10,5	-	-

Noch dichtere Kohlenarten, wie z. B. Graphit, dessen specifisches Gewicht 2,17 beträgt, oder die Kohle, welche in glühenden Porzellanröhren bei Hindurchtreibung ätherischer Oele abgesetzt wird, absorbiren gar kein Gas, wahrscheinlich wegen der Kleinheit oder Abgeschlossenheit der Poren.

Aus umgekehrtem Grunde, nämlich weil die Zwischenräume vergröfsert werden, schwächt das Pulvern die Absorptionsfähigkeit der Kohle. Wenigstens wird dadurch die Menge des Absorbirten verringert, ob auch die Schnelligkeit der Absorption, sagt Saussure nicht. Dieselbe Buchsbaumkohle, von der ein 4,92 Cubikcentimeter grofses Stück das 7,25fache ihres Volums an atmosphärischer Luft absorbirt hatte, vermochte als unfühlbares Pulver, wo eine gleiche Gewichtsmenge einen Raum von 7,3 Cubikcentimeter einnahm, nur das Dreifache ihres Volums im gepülverten oder das 4,5fache ihres Volums im festen Zustande von dieser Luft zu absorbiren.

Es liegt in dieser Erscheinung eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit zwischen dem Absorptionsvermögen der Kohle, insoweit die Gröfse ihrer Poren oder Zellchen darauf von Einfluss ist, und dem Aufsteigen der Flüssigkeiten in Haarröhrchen, deren Wirkung bekanntlich auch in umgekehrtem Verhältniss ihrer inneren Durchmesser steht. Indess sind bei der Kohle die Resultate nie ganz übereinstimmend; selten findet man zwei Kohlenstücke, die, selbst bei gleichem specifischen Gewichte, so gleich von Gefüge wären, dass sie nicht Unterschiede in ihrem Absorptionsvermögen darböten. Kohle von Buchsbaumholz eignet sich übrigens am besten zu Absorptionsversuchen.

3) Aeufserer Druck auf das Gas. Er ist von sehr bedeutendem Einfluss auf die Absorption. Je gröfser der Druck ist, unter dem das zu absorbirende Gas steht, desto mehr wird, dem Gewichte nach, von ihm absorbirt; je geringer, desto weniger. Daher verliert auch die Kohle, welche unter einem gewissen barometrischen Druck mit einem Gase ge-

Digitized by Google

sättigt worden ist, einen Theil dieses Gases, wenn man den Druck verringert. Ein Volum Buchsbaumkohle, die bei dem Barometerstande von 734,3 Millimeter und bei 18°,5 C. 34,5 Vol. Kohlensäure absorbirt hatte, wurde in die Torricellische Leere eines Barometers von 2 Centimetern innerem Durchmesser gebracht; sie entliefs dabei, unter Herabdrücken der Quecksilbersäule, einen Theil ihrer Kohlensäure, die sich dadurch nun unter dem Druck von 260,6 Millimeter Quecksilber befand. Unter diesem Druck würden die 34,5 Vol, wenn sie ganz aus der Kohle entwichen wären, einen Raum von 97,21 Vol. eingenommen haben. Aus dem bekannten körperlichen Inhalte der Röhre fanden sich, nach Abzug des von der Kohle selbst eingenommenen Raumes, indess nur 28,16 Vol. entwickelter Kohlensäure. Mithin waren 69,05 Vol. Kohlensäure in der Kohle zurückgeblieben. Daraus folgt ferner, dass die Kohle von dem verdünnten Gase ein gröfseres Volum aufnimmt als von dem verdichteten; dem Gewichte oder der Masse nach nimmt sie aber von dem verdichteten mehr als von dem verdünnten auf.

Vermöge dieses Einflusses des äufsern Drucks kann man auch die Kohle ziemlich vollständig, jedoch nicht gänzlich von einem absorbirten Gase befreien, wenn man sie unter die Glocke der Luftpumpe bringt, und so lange auspumpt, als noch Gas entwickelt wird. Eine im Freien mit Luft, also auch mit Wasserdampf gesättigte Buchsbaumkohle, die längere Zeit unter der bis zu einem innern Druck von 4 Millimetern entleerten Glocke der Luftpumpe aufbewahrt worden war, absorbirte hernach, in Kohlensäure gebracht, das 31,5fache ihres Volums von diesem Gase. Geglüht und in Quecksilber abgelöscht würde sie das 35fache Vol. absorbirt haben; sie war also durch das Auspumpen nicht ganz von Luft und Dampf befreit worden. Etwas wirksamer ist die Verminderung des äufsern Drucks auf die Entfernung des Absorbirten, wenn dieses nur aus einem trockenen Gase bestand; doch bleibt immer ein Theil desselben in der Kohle.

4) Temperatur. Je höher sie ist, desto mehr wirkt sie der Absorption entgegen. Dies erhellt einfach daraus, dass sich das absorbirte Gas durch Erwärmung gröfstentheils, durch Glühhitze sogar gänzlich aus der Kohle treiben lässt. Glühen der Kohle ist auch daher das wirksamste Mittel, sie von aller Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Temperaturverminderung, welche, wie Druckvermehrung, der Elasticität der Gase entgegenwirkt, verstärkt dagegen die Absorptionsfähigkeit derselben.

5) Natur der Gase. In dieser Beziehung fand Saussure Folgendes: Bei einer Temperatur von 11 bis 13° C. und unter einem Druck von 724 Millimeter Quecksilber absorbirte, im Mittel aus mehren Versuchen, ein Volum Buchsbaumkohle

Ammoniakgas	90 Vol.	Oelbildendes Gas	35 Vol. *)
Chlorwasserstoffgas	85 -	Kohlenoxydgas	9,42 -
Schwefeligsaures Gas	65 -	Sauerstoffgas	9,25 -
Schwefelwasserstoffgas	55 -	Stickgas	7,5 -
Stickstoffoxydulgas	40 -	Wasserstoffgas	1,75 -
Kohlensäuregas	35 -		

*) Das Resultat in Betreff dieses Gases ist wegen der Schwierigkeit, dasselbe frei von Alkohol- und Aetherdämpfen darzustellen, nicht als zuverlässig zu

Digitized by Google

Vom Salpetergas absorbirte die genannte Kohle das 38fache ihres Volums, zersetzte es aber dabei zum Theil, wie weiterhin näher erörtert werden soll. Alle diese Zahlen sind übrigens nur als genäherte Werthe zu betrachten, denn selten zeigen zwei Stücke einer und derselben Kohle gleiche Absorptionen. Noch viel gröfser werden also die Abweichungen bei Kohlen von verschiedenen Holzarten sein.

Vergleicht man diese Tafel mit der über die Liquefaction der Gase (*siehe* Gase), so ergiebt sich, dass im Allgemeinen diejenigen Gase in gröfster Menge absorbirt werden, welche sich durch Druck und Kälte am leichtesten in den flüssigen Zustand versetzen lassen. Offenbar aus demselben Grunde werden auch Dämpfe, deren ganzer Unterschied von den eigentlichen Gasen in der leichteren Liquefaction besteht, in so grofser Menge von Kohle und andern porösen Körpern aufgenommen.

Ueber die Menge, in welcher die Dämpfe verschiedener Substanzen von der Kohle absorbirt werden, sind keine so genauen Zahlenwerthe vorhanden. Es ist indess eine den Köhlern längst bekannte Thatsache, dass Kohlen durch längeres Liegen an der Luft 10 bis 20 Procent an Gewicht zunehmen, welche Gewichtszunahmen, wie ein Blick in die obige Tafel ergiebt, bei weitem zum kleinsten Theile aus Luft bestehen, meistens nur absorbirter Wasserdampf sein kann. Allen und Pepys haben hierüber directe Versuche angestellt. Durch achttägiges Liegen an der Luft nahmen zu: Verkohlte Späne von Guajacholz 9,6, von Tannenholz 13, von Buchsbaum 14, von Büchenholz 16,3, von Eichenholz 16,5 und von Mahagoniholz 18 Procent an Gewicht. Als sie hernach diese Kohlen in verschlossenen, über Quecksilber abgesperrten Glasglocken bis zum Siedpunkte des Wassers erhitzten, sahen sie Luft entweichen und Wasser in Strömen am Glase herunterfliefsen. Bei schneller Erhitzung werden indess Luft und Wasserdampf nicht unverändert aus der Kohle abgeschieden, sondern umgewandelt in Kohlensäuregas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenoxydgas und Stickgas. Des Einflusses der Gegenwart von Luft und Wasser in der Kohle auf deren ferneres Absorptionsvermögen ist bereits gedacht. Unter den übrigen Dämpfen erwähnt Saussure des vom Aether als eines sehr von der Kohle einsaugbaren, und von den riechenden ist bekannt, dass sie durch Kohle geruchlos gemacht werden können. Das durch Schwefelsäure und Zink entwickelte stinkende Wasserstoffgas, das bei der trocknen Destillation des Holzes entstehende brennbare Gas, die durch faulendes Fleisch stinkend gewordene Luft verlieren, mit ausgeglühter Kohle geschüttelt, den üblen Geruch. Eben so wurden Flaschen, die Döbereiner mit Rauch von Taback, Asa foetida und Berliner Räucherpulver gefüllt hatte, durch hineingeschüttete Kohlen innerhalb 1 bis 3 Stunden geruchlos, Angefeuchtete Kohle wirkte hier kräftiger, als trockne. Diese Versuche bilden den

betrachten. Wie grofs der Einfluss der Reinheit dieses Gases auf die Absorption desselben ist, zeigt eine neuere Erfahrung von Liebig. Faraday giebt an, dass, wenn man Ein Volum concentrirter Schwefelsäure mit mehren Hunderten Volumen von gewöhnlichem ölbildenden Gase zusammenbringe, 80 bis 86 Volume davon absorbirt werden. Liebig dagegen fand, dass, wenn man dies Gas zuvor durch concentrirte Schwefelsäure streichen lässt, die Absorption desselben durch Ein Volum Schwefelsäure nicht mehr als 1,4 Volum beträgt, dabei auch keine Weinschwefelsäure entsteht, die also nur durch den dem Gase gewöhnlich beigemengten Alkoholdampf gebildet wird.

Digitized by Google

Uebergang zu denen, welche die Einwirkung der Kohle auf flüssige Substanzen betreffen, und unter dem Artikel Kohle abgehandelt werden sollen.

6) Reinheit der Gase. Bei den vorhin beschriebenen Resultaten wurden die Gase als rein vorausgesetzt. Sind sie unrein, d. h mit anderen Gasen und Dämpfen gemengt, so tritt eine Art von Wahlverwandtschaft der gleichzeitig vorhandenen gasförmigen Substanzen zu der Kohle ins Spiel. Man kann diese Erscheinungen auf zweierlei Weise studiren, entweder indem man luftleere Kohle in ein Gemeng von zwei Gasen bringt, oder indem man sie erst mit dem einen Gase sättigt und dann in das andere versetzt. So verfuhr Saussure mit dem Sauerstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Kohlensäuregas, und kam dadurch zu folgenden allgemeinen Resultaten:

a. Wird Kohle, die mit einem dieser Gase geschwängert ist, in ein anderes von ihnen gebracht, so entlässt sie einen Theil des ersteren, und nimmt dafür einen Theil des letzteren auf. Ist das erstere verdichtungsfähiger als das letztere, so vergrösert sich bei diesem Austausche das Gasvolum um die Kohle, und es entsteht Kälte. Dies findet statt, wenn eine mit Kohlensäure gesättigte Kohle in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Glocke gebracht wird; die kleine Menge des Wasserstoffgases, die aufgenommen wird, treibt hier eine weit grösere Menge Kohlensäuregas aus. Ist dagegen das neu zu absorbirende Gas verdichtungsfähiger, als das bereits verschluckte, so vermindert sich das Gasvolum um die Kohle in der Glocke und es entsteht Wärme. Dies ist der Fall, wenn eine mit Wasserstoffgas gesättigte Kohle in Kohlensäuregas gebracht wird. Mit Sauerstoff, statt der Kohlensäure genommen, sind die Erscheinungen in beiden Fällen ähnlich, und noch auffallender werden sie, wenn man die Kohlensäure durch Ammoniakgas ersetzt. Das Resultat lässt sich für je zwei Gase aus der vorhin mitgetheilten Tafel im Voraus bestimmen.

Eine natürliche Folge dieses Austausches ist, dass, wenn luftleere Kohle in ein Gemeng von zwei Gasen gebracht wird, sie von dem absorptionsfähigern mehr als von dem andern aufnimmt. So saugt Kohle von der atmosphärischen Luft immer mehr Sauerstoff als Stickgas ein, so dass unter Umständen das letztere fast rein zurückbleibt.

b. Wie viel von einem absorbirten Gase durch ein anderes ausgetrieben werde, hängt von dem Verhältniss ab, in welchem das ausgeschiedene und das nicht absorbirte Gas in dem Rückstande zu stehen kommen. Je grösser der Ueberschuss des austreibenden Gases ist, desto vollständiger wird das früher absorbirte Gas ausgeschieden. In verschlossenen Gefäfsen wird daher die Austreibung niemals vollständig, es sey denn, man entfernte immer das ausgeschiedene Gas, und ersetzte es fortwährend durch das austreibende.

c. Zwei Gase, gemeinschaftlich der Kohle dargeboten, werden oft in grösserer Menge absorbirt, als einzeln für sich. So begünstigt die Gegenwart des Sauerstoffgases in der Kohle die Absorption von Wasserstoffgas; die Gegenwart von Kohlensäure oder Stickgas in der Kohle die Verdichtung von Sauerstoffgas; die Gegenwart von Wasserstoffgas die Verdichtung von Stickgas; dagegen erhöht die Anwesenheit von Stickgas in der Kohle die Absorption des Kohlensäuregases nicht. Indess findet hier, wenn auch ein in der Kohle bereits vorhandenes Gas die Ab-

Digitized by Google

sorption eines zweiten vergröfsert, doch immer eine theilweise Austreibung des ersten Gases durch das zweite statt. 1 Vol. Buchsbaumkohle z. B., das 1,75 Vol. Wasserstoffgas absorbirt hatte, verschluckte, als es in 20,45 Vol. Sauerstoffgas gebracht wurde, von diesem 7,5 Vol., während es 1 Vol. Wasserstoffgas entliefs, also 0,75 Vol. behielt. Nach der früheren Tafel nimmt aber dieselbe Kohle einzeln 9,2 Vol. Sauerstoffgas oder 1,75 Vol. Wasserstoffgas auf, und darnach sollten die 7,5 Vol. absorbirten Sauerstoffgases 1,42 Vol. Wasserstoffgas ausgetrieben haben. Es wurde aber nur 1 Vol. Wasserstoffgas entbunden; folglich hatte hier die Gegenwart des Sauerstoffgases die Absorption des Wasserstoffgases vermehrt und umgekehrt *).

d. Ungeachtet dieser verstärkten Absorption kommt hier doch keine chemische Verbindung zwischen den beiden gemeinschaftlich der Kohle dargebotenen Gasen zu Stande. Saussure wenigstens vermochte nicht, Stickgas und Wasserstoffgas zu Ammoniak, oder Stickgas und Sauerstoffgas zu Salpetersäure zu vereinigen. Auch konnte er nicht bestätigt finden, was Rouppe und van Noorden behauptet haben, dass Wasser gebildet werde, wenn man Kohle, die Wasserstoffgas absorbirt hat, in Sauerstoffgas bringt, oder umgekehrt eine mit Sauerstoffgas geschwängerte in Wasserstoffgas. Er stützt sich hiebei auf folgenden Versuch: Ein Vol. Buchsbaumkohle, das 9,2 Vol. Sauerstoffgas absorbirt hatte, wurde in 15,6 Vol. Wasserstoffgas gebracht; es absorbirte von diesem 1,34 Vol., und entliefs 4,55 Vol. Sauerstoffgas. Diese Kohle, welche also 1,34 Vol. Wasserstoffgas und 4,75 Vol. Sauerstoffgas enthielt, wurde nun in einen Recipienten voll Quecksilber zu etwas Wasser gebracht; es entwichen dadurch aus ihr 0,74 Vol. Wasserstoffgas und 0,23 Vol. Sauerstoffgas, blieben also noch darin 4,52 Vol. Sauerstoffgas und 0,6 Vol. Wasserstoffgas. Eine blos mit Wasserstoffgas (mit 1,75 Vol.) gesättigte Kohle gab dasselbe bei Benetzung mit Wasser, wie ein Gegenversuch zeigte, bis auf 0,65 Vol. aus, also nahe dieselbe Menge. Hiedurch ist man zu dem Schluss berechtigt, dass Sauerstoffgas und Wasserstoffgas sich in der Kohle nicht zu Wasser vereinigt haben können, zumal die beiden Gase bei weitem nicht in dem dazu erforderlichen Verhältniss in der Kohle zugegen waren. Sollte sich wirklich unter diesen Umständen, in gewöhnlicher Temperatur und im Laufe weniger Tage, Wasser in der Kohle gebildet haben, so war mindestens die Menge desselben kleiner, als sie nach dem dazu vorhandenen Material hätte seyn können.

Bestätigt wird dieses Resultat durch die Erfahrung von Dulong und Thénard, dass ein Gemeng von Wasserstoff- und Sauerstoffgas, welches bekanntlich durch Platinschwamm so leicht in gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung zu Wasser vereinigt wird, durch die Kohle erst bei 350° C. zu dieser Vereinigung veranlasst wird.

Dagegen übt, nach Thénard, die Kohle auf ein Gemeng von Schwefelwasserstoffgas und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine ähnliche Wirkung, wie der Platinschwamm auf das sogenannte Knallgas aus: sie zersetzt nämlich dabei in gewöhnlicher Temperatur das Schwe-

*) Dieser Satz verdiente eine experimentelle Prüfung; Saussure's Rechnung wenigstens ist nicht richtig, da dabei der Druck nicht berücksichtigt ist, den die Gase, einzeln betrachtet, in dem Rückstand erlitten. Eine Correction hiefür ist nicht wohl anzubringen, da das Gesetz, nach welchem der Druck die von der Kohle absorbirt werdende Gasmenge abändert, noch unbekannt ist.

Digitized by Google

felwasserstoffgas unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Schwefel. Sättigt man die Kohle zuvor mit Schwefelwasserstoffgas, und bringt sie dann in trocknes, über Quecksilber abgesperrtes Sauerstoffgas, so tritt nach einigen Minuten eine Detonation ein, wobei Wasser gebildet und Schwefel abgeschieden wird. Diese Erscheinung ist um so auffallender, als nach dem vorhin entwickelten Satze, wenn in der Kohle ein theilweiser Austausch der Gase stattfände, Kälte erregt werden müsste.

Aufser den bisher angeführten Umständen kommen bei den Absorptionen durch Kohle noch folgende vier Umstände in Betracht: 1) die Wärmeentwicklung, 2) Schnelligkeit der Absorption, 3) Etwaige Veränderungen der Gase bei der Absorption, 4) Veränderungen, welche vielleicht die Kohle dabei erfahren könnte.

1) Wärmeentwicklung. Sie findet bei allen Absorptionen durch luftleere Kohle statt, und ist eine nothwendige Folge der Verdichtung, welche die Gase dabei erleiden. Je mehr also von einem Gase absorbirt wird, desto stärker ist die Wärmeentbindung. So erhitzt sich die Kohle in Ammoniakgas mehr als in Kohlensäuregas, in diesem mehr als in Sauerstoffgas, und im Wasserstoffgas ist sie fast unmerklich. Saussure hat die Temperaturerhöhung durch ein sehr kleines, mit der Kugel in die Kohle eingelassenes Thermometer nachgewiesen; es stieg z. B. beim Ammoniakgas immer um mehre Grade. In dem von Thénard beobachteten Falle ist die Wärmeentwicklung so fühlbar, dass es zu ihrem Nachweis nicht einmal des Thermometers bedarf. An eine wirkliche Messung der Wärme ist übrigens hier nicht zu denken, da die Masse der Kohle, der Körper des Thermometers und die Wände des Gefäfses zu viel fortnehmen. Wegen dieser erkältenden Gegenstände hängt das Steigen des Thermometers nicht allein von der Gröfse der Wärmeentwicklung, d. h. von der Menge und der specifischen Wärme des absorbirten Gases ab, sondern wesentlich auch von der Schnelligkeit der Absorption, d. h. von der Schnelligkeit der Wärmeentwicklung.

Hat die Kohle bereits ein Gas absorbirt, und man bringt sie in ein anderes, von dem das erstere theilweise ausgetrieben wird, so entsteht, wie bereits unter 6) *a.* erwähnt, Wärme oder Kälte, je nachdem das ausgetriebene Gas ein kleineres oder gröfseres Volum besitzt, als das austreibende.

Zur Pulverfabrikation wird die Kohle durch Bronzekugeln, mit denen man sie in grofsen Trommeln mehre Stunden lang ununterbrochen herumrollt, zu einem so unfühlbaren Pulver zermalmt, dass sie das Ansehen einer öligen Flüssigkeit bekommt, und einen drei Mal geringern Raum als in Stücken von 15 bis 16 Centimetern Länge einnimmt. Diese sehr fein geriebene Kohle absorbirt die atmosphärische Luft mit solcher Begierde, dass sie sich beträchtlich erhitzt und nicht selten entzündet. Der schrecklichen Unfälle wegen, die daraus in Pulverfabriken entspringen können, hat der Oberst Aubert die Bedingungen zu diesen Entzündungen näher untersucht. Es sind nach ihm wesentlich drei Umstände hiebei von Einfluss, nämlich die Verkohlungsart der Kohle, die Dauer zwischen der Verkohlung und der Zerreibung der Kohle, und drittens die Masse der Kohle *).

*) Der Engländer Davies sucht diese Entzündungen von einem Kaliumgehalt der Kohle abzuleiten; diese Vermuthung verdiente geprüft zu werden.

Digitized by Google

Was die Verkohlungsart betrifft, so ergab sich, dass die in verschlossenen Gefäfsen bereitete stark abdestillirte schwarze Faulbaumkohle entzündlicher sey, als die in offenen Kesseln von Gusseisen bereitete braune Kohle desselben Holzes. Unter gleichen Umständen, d. h. bei gleicher Temperatur (11° C.), gleichem Hygrometerstand (96° des Haarhygrometers) und gleicher Masse (42 Kilogramm), in gleich grofsen, bedeckten und im Deckel mit einem Thermometer versehenen Fässern entzündete sich die schwarze Kohle nach 21½ Stunden, die braune aber erhitzte sich nur bis zu 47° C. 4½ Stunden früher zeigte das Thermometer in der ersten Kohle 75°, in der zweiten auch schon 47° C. Bei einem ähnlichen Versuch, darin abgeändert, dass die Fässer unbedeckt blieben, trat indess, 26 Stunden nach der Zerreibung, bei beiden Kohlensorten die Entzündung fast gleichzeitig ein. Kurz zuvor besafsen beide die Temperatur 120° C. Beide Mal war die Kohle zwei Stunden nach ihrer Zerreibung in die Fässer gethan.

Ist zwischen der Verkohlung und Zerreibung zu viel Zeit verstrichen, so entzündet sich die Kohle nicht, wahrscheinlich weil sie dann schon zu viel Luft und Wasserdampf aufgenommen hat. 30 Kilogramme der schwarzen Kohlensorte, die 5 bis 6 Tage nach ihrer Verkohlung zerrieben wurden, erwärmten sich nur bis 40° C. (ihre ursprüngliche Temperatur war 33°). Eine gleiche Menge derselben Kohle, die 24 Stunden nach ihrer Verkohlung zerrieben worden, entzündete sich dagegen 12 Stunden nach der Zerreibung.

Kleine Massen von Kohlen entzünden sich nicht, vermuthlich weil sie zu sehr durch ihre Umgebung abgekühlt werden. 42 Kilogr. in Kesseln bereiteter Kohle erhitzten sich nur bis 47° C.; die doppelte Menge derselben Kohle entzündete sich aber nach 22 Stunden. Von der schwarzen Faulbaumkohle reichten schon 30 Kilogr. zur Entzündung hin.

Sauerstoffabsorption ist ohne Zweifel die Ursache dieser Erhitzung und Entzündung der Kohle. Dies geht daraus hervor, dass von zwei gleichen Mengen (45 Kilogr.) derselben Kohle, von denen die eine in einem offenen, die andere aber in einem verschlossenen Fasse stand, erstere sich innerhalb 18 Stunden entzündete, letztere aber sich nur um 8° C. erwärmte. Noch mehr erhellt dies aus folgendem Versuch: 25 Gramm Kohle, die nach beendigter Zerreibung aus den Trommeln genommen, und darauf in eine mit Luft gefüllte und Wasser abgesperrte Glasglocke gebracht worden, absorbirten 129 Cubikcentimeter Luft, und nahmen 1,5 Grm. an Gewicht zu. Sieben Achtel dieser Gewichtszunahme rühren indess vom absorbirten Wasserdampf her, denn 129 Cubikcentimeter Luft wiegen nur 0,2 Grm. Gröfsere Kohlenmassen nehmen nur unbedeutend an Gewicht zu, weil immer nur ein sehr kleiner Theil von ihnen in Entzündung geräth. Wiewohl die Entzündung unstreitig von Sauerstoffabsorption bewirkt wird, so beginnt sie doch nicht an der Oberfläche, sondern 12 bis 15 Centimeter unter derselben, mitten in der Masse, häufig da, wo man zur Hineinsteckung des Thermometers ein Loch in dem Pulver gemacht hat. Der Grund hievon liegt vielleicht darin, dass die Masse an der Oberfläche, so wie an den Wänden des Gefäfses zu sehr abgekühlt wird, und in den oberen Schichten zu sehr mit Wasserdampf beladen ist, vielleicht auch in Luftströmungen, die über der erhitzten Masse eintreten.

Die Luft aus den Zerreibungstrommeln, in denen die Kohle sich während des Zermalmens auch schon um 15 bis 20° und darüber erwärmt,

Digitized by Google

zeigte sich frei von Kohlensäure (vermuthlich war sie von der Kohle absorbirt): auch will Aubert, durch Zerlegung derselben mit einer Phosphorstange, gefunden haben, dass sie eben so viel Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthielt. Ob die Feuchtigkeit zur Entzündung mitwirkte (vorhin war von einem Hygrometerstande von 96° die Rede), hat Aubert nicht bestimmt entschieden.

Es ist klar, dass das auf angeführte Art im Grofsen bereitete Kohlenpulver weder luftleer noch trocken seyn kann; ohne Zweifel würde die Entzündung noch viel rascher eintreten, wenn man die Kohle zuvor von Luft und Wasserdampf ganz befreiete. Uebrigens verliert jenes Kohlenpulver sein Entzündungsvermögen, wenn es mit Schwefel oder Salpeter zerrieben wird.

Auch Kohle, die auf anderm Wege als durch jenes Zerreiben in den Zustand einer grofsen Zertheilung versetzt worden ist, hat die Fähigkeit, sich an der Luft, mindestens wenn sie ein wenig erwärmt wird, zu entzünden. So z. B. nach Wöhler der kohlige Rückstand eines geglühten Gemenges von Platinsalmiak und Korkspänen, oder der beim Kochen einer Platinlösung mit Weinsäure entstehende kohlige Niederschlag. Doch davon mehr bei den Pyrophoren.

2) Schnelligkeit der Absorption. Sie ist nach der Natur des Gases verschieden, natürlich auch nach der Trockenheit und Porosität, nach dem Grade der Verkohlung, nach der Gröfse und den Dimensionsverhältnissen des angewandten Kohlenstücks. Je mehr Oberfläche dieses bei gleichem Volume hat, desto rascher wird es, unter übrigens gleichen Umständen, auf die Gase einwirken. Kohlenpulver, wiewohl es weniger absorbirt als Kohlenstücke, wirkt aus diesem Grunde rascher als letztere. Feuchte Kohle muss schneller oder langsamer wirken als trockne, je nachdem das zu absorbirende Gas mehr oder weniger wassergierig ist. Luftleere Kohle wird natürlich auch rascher absorbiren als solche, die mit einem Gase geschwängert ist. Saussure fand, dass bei allen den in der früheren Tafel angeführten Gasen die Absorption durch luftleere, trockne Kohlenstücke innerhalb 24 bis 36 Stunden beendigt war. Nur das Sauerstoffgas machte hievon eine Ausnahme, indem bei ihm die Absorption mehre Jahre lang fortzugehen schien. Der Grund hievon soll sogleich angegeben werden.

3) Veränderungen der Gase durch die Absorption. Die meisten Gase, einzeln angewandt, erleiden durch die Absorption von der Kohle keine Veränderung: der Theil von ihnen, der durch Wasser ausgeschieden wird, hat, nach Saussure, alle Eigenschaften wie vor der Absorption. Ausnahmen hievon machen nur das Salpetergas und das Sauerstoffgas.

Ersteres, das Salpetergas, wird zersetzt; denn wenn man die mit ihm gesättigte Kohle in einer gekrümmten, durch Quecksilber abgesperrten Glocke mittelst der Weingeistlampe erhitzt, werden, aufser einem Theil unzersetzten Salpetergases, Kohlensäure und Stickgas ausgetrieben.

Das Sauerstoffgas dagegen verbindet sich mit einem Antheil der Kohle zu Kohlensäure. Ueber diese Bildung der Kohlensäure in gewöhnlicher Temperatur hat Saussure folgende Erfahrung gemacht: 1 Vol. in Quecksilber abgelöschter Buchsbaumkohle absorbirte an trocknem Sauerstoffgase in 24 Stunden 9,25 Vol., nach 2 Monaten 11 Vol., nach 14 Monaten 13 Vol., und nach 15 Monaten war die Absorption noch nicht vollendet. Das rückständige Sauerstoffgas enthielt indess auch

Digitized by Google

jetzt noch keine Kohlensäure, die also, falls sie gebildet worden, in der Kohle enthalten seyn musste, was möglich war, da die 13 Vol. absorbirten Sauerstoffgases eben so viele Volume Kohlensäure gebildet haben würden, und die Kohle von letzterem Gase 35 Vol. aufnehmen kann. Es wurde nun 1 Vol. nasser luftleerer Kohle, die, wie angeführt, nur 15 Vol. Kohlensäuregas zu verschlucken vermag, in Sauerstoffgas gebracht. Nach 10 Monaten betrug die Absorption 15 Vol., und so lange war in dem rückständigen Sauerstoffgas keine Kohlensäure zu entdecken. Jetzt aber hörte die Gasverschluckung auf, und es bildete sich freies Kohlensäuregas, dessen Menge 4 Monate später 0,5 Vol. betrug. Kalkwasser, in welches nun die Kohle geworfen wurde, trübte sich reichlich. Es ist nicht gesagt, ob diese Probe auch mit der trocknen Kohle im vorhergehenden Versuch gemacht sey und ob das Licht auf diese Bildung der Kohlensäure Einfluss gehabt habe.

4) Veränderungen der Kohle. Ob die Kohle, wenn man sie, ohne sie *zu* glühen, völlig wieder von dem absorbirten Gase befreien könnte, irgend eine chemische oder physikalische Veränderung gegen ihre frühere Beschaffenheit zeigen würde, ist sehr zweifelhaft. Brugnatelli beobachtete zwar, dass Kohle, die mit Wasserstoffgas gesättigt oder glühend in Wasser abgelöscht worden ist, nächst dem Zink der *positivst* elektrische Körper sey, dass andrerseits diejenige, welche in Chlorgas getaucht, mit Salpetersäure behandelt oder in Wasser an das positive Ende der Voltaschen Säule gebracht worden, gegen alle übrigen Körper sich negativ elektrisch verhalte, was auch Volta bestätigt fand; allein diese elektrischen Erscheinungen möchten wohl gröfstentheils, wenn nicht ausschliefslich, auf Rechnung der in der Kohle vorhandenen, von ihr absorbirten Stoffe zu setzen, nicht von Veränderungen der Kohle an sich herzuleiten sein. Jedenfalls verdiente der Gegenstand eine nähere Prüfung.

Das Bisherige enthält die wichtigsten und zuverlässigsten Erfahrungssätze in Betreff der Absorption von Gasen und Dämpfen durch *Holzkohle*. Was die Thierkohle betrifft, die sich von der Holzkohle *wesentlich* durch ihren Stickstoffgehalt unterscheidet, so sind mit derselben bis jetzt nur einige wenige Versuche von F. C. Vogel angestellt. Sie erstrecken sich indess nur auf die Absorption von atmosphärischer Luft (die noch dazu mit Wasser abgesperrt war), durch Beinkohle (in welcher die Thierkohle stark mit phosphorsaurem Kalk gemengt ist) und Blutkohle, die in einem Flintenlauf geglüht, und darin, nachdem er durch einen Hahn verschlossen worden, erkalten gelassen wurde (also nicht ganz von aller Luft abgeschlossen war). Das Hauptergebniss dieser Versuche ist, dass die Thierkohle vorzugsweise Sauerstoffgas aus der atmosphärischen Luft anzieht und Stickgas, aus ihrer eigenen Masse entwickelt, ausstöfst.

Absorption von Gasen durch andere starre Körper als Kohle.

Die starren Körper, mit denen man bisher, aufser der Kohle, Versuche angestellt hat, in der Absicht, die Menge der von ihnen absorbirten Gase und Dämpfe zu bestimmen, sind meistens von sehr zusammengesetzter Natur, und die dabei erhaltenen Resultate haben daher in wissenschaftlicher Hinsicht bei weitem nicht das Interesse, als die mit der *Kohle*. Indess ersieht man daraus: 1) dass alle porösen starren Körper mehr oder weniger mit Absorptionsvermögen begabt sind, und 2)

Digitized by Google

dass im Allgemeinen diejenigen Gase am meisten von ihnen verschluckt werden, welche auch bei der Kohle die stärkste Absorption erleiden.

Nachstehende Tafel enthält die in dieser Beziehung von Saussure bei 15° C. und etwa 0,73 Met. Barometerstand gefundenen Resultate:

Ein Volum der genannten Substanzen absorbirte von untenstehenden Gasen folgende Volume:	Meerschaum	Klebschiefer	Holzasbest	Bergkork	Hydrophan	Schwimmquarz	Gyps	Bergmilch	Haselholz	Maulbeerholz	Tannenholz	Leinfäden	Wolle	Seide
Ammoniakgas . . .	15,0	113 0	12,75	2,3	64,0	10.0			100,0	88,0		68,0		78,0
Chlorwasserstoffgas .					17,0									
Schwefligsaures Gas .					7,37									
Schwefelwasserstoffgas	11,7													
Stickstoffoxydulgas .	3,75													
Kohlensauregas . . .	5,26	2.0	1,7	0.82	1.0	0.6	0,43	0.87	1.1	0,46	1,1	0,62	1,7	1,1
Oelbildendes Gas . .	3,7	1,5	1,7	0.82	0,8	0.6			0.71			0,48	0.57	0,5
Kohlenoxydgas . . .	1,17	0,55	0,58	0.78					0,58			0.35	0.3	0,3
Sauerstoffgas	1,49	0,7	0.47	0.68	0.6	0.45	0.38	0,67	0.47	0.34	0,5	0.35	0.43	0.44
Stickgas	1,6	0,7	0,47	0,68	0,6	0.45	0,53	0,80	0 21	0.18	0.21	0.33	0,24	0.125
Wasserstoffgas . . .	0,44	0,48	0.31	0.68	0,4	0,37	0.50	0,80	0,58	0.46	0.75	0.35	0.3	0.3

Die angeführten Substanzen wurden zuvor entweder geglüht (Holzasbest, Bergkork, Schwimmquarz), oder erhitzt, und dann unter der entleerten Glocke der Luftpumpe getrocknet (Meerschaum), oder geglüht, durch Wasser verhärtet und dann an der Luft getrocknet (Gyps), oder blofs getrocknet unter der Luftpumpe (Klebschiefer), an der Luft (Hydrophan, Bergmilch) oder über Chlorcalcium (die Holzarten, die Leinfäden, Wolle und Seide).

Der Meerschaum, blofs an der Luft getrocknet, absorbirt das 150fache seines Volums an Ammoniakgas, also zehnmal mehr als der geglühte, braucht aber dazu mehre Tage. Da der Meerschaum 25 Procent Wasser enthält, das er in der Hitze verliert, so ist er übrigens nach dem Glühen nicht mehr derselbe Körper, wie zuvor. Ein geringer Wassergehalt verstärkt, ein grofser schwächt das Absorptionsvermögen des Meerschaums für die Kohlensäure. Alle von ihm absorbirten Gase lassen sich schon ohne Hülfe des Feuers durch die Luftpumpe entfernen; sie werden also viel loser gebunden, als bei der Kohle. Verdünnte Gase werden übrigens, dem Volumen nach, eben so in gröfserer Menge aufgenommen, wie von der Kohle. Wahrscheinlich verhalten sich, was die beiden letzten Eigenschaften betrifft, alle übrigen Körper eben so.

Der Schwimmquarz ist der von Vauvert bei Nismes; er scheint, bis auf eine Färbung von Eisenoxyd, reiner Quarz zu seyn, und hat ein specifisches Gewicht von 1,18. Zuweilen ist er so leicht, dass er auf dem Wasser schwimmt.

Die Hölzer enthielten, ungeachtet sie über Chlorcalcium getrocknet worden, etwas Wasser, das in Dunst entwich, als sie trocknes Ammoniakgas absorbirten; dieselbe Erscheinung zeigte sich beim Klebschiefer und Zwirn, bei der Seide und Wolle.

Die Leinfäden waren in Bündel zusammengepresst, und hatten dann ein specifisches Gewicht von 0,78. Seide und Wolle wurden in Strähnen angewandt; erstere hatten dann das specifische Gewicht 0,731, letztere das 0,6.

Alle Körper, mit denen Saussure diese Versuche anstellte, ausgenommen die Kohle und Hydrophan, absorbirten bei seinem Verfahren vor der Gasverdichtung beträchtlich viel Quecksilber. Nimmt man hierauf keine Rücksicht, so scheint es, als wenn die Volume der wenig ver-

Digitized by Google

schluckbaren Gase oft kleiner seyen, als der Raum der Poren des absorbirenden Körpers.

In früheren Zeiten glaubte man gefunden zu haben, dass Dammerde, Thone und selbst reine Erden Sauerstoff aus der Luft aufnähmen und das Stickgas zurückliefsen. Spätere Versuche haben diese Behauptungen, wenigstens in Betreff der Thone und reinen Erden, als grundlos erwiesen; die Dammerde könnte indess möglicherweise, vermöge der in *ihr* enthaltenen Ueberreste pflanzlicher und thierischer Abkunft, eine *solche* Wirkung auf die Luft ausüben; jedenfalls gehört diese Absorption *aber* nicht hieher.

Dagegen äufsern Metalle in dem Grade der Zertheilung, wie man sie durch chemische Operationen erhalten kann, ein Absorptionsvermögen für gewisse Gase, das sich dem der Kohle ganz an die Seite stellt. So hält, nach Magnus, das pulverförmige Eisen, welches durch Reduction seines Oxyds mittelst Wasserstoff in mäfsiger Hitze dargestellt werden kann, von diesem Gase einen nicht unbeträchtlichen Theil zurück, der vielleicht nicht ganz ohne Einfluss auf die pyrophorischen Eigenschaften *dieses* Eisens ist. Kohlensäuregas treibt das Wasserstoffgas aus, wird aber dafür seinerseits absorbirt. Vom Platin sind ähnliche Eigenschaften bekannt. Der Platinschwamm, erhalten durch zweckmäfsiges Erhitzen des Platinsalmiaks, absorbirt zwar, nach W. C. Henry's neueren Versuchen, weder Sauerstoff-, noch Wasserstoff-, noch, wie schon Thénard beobachtet, Ammoniak-, Chlorwasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas; allein anders verhält er sich mit dem sogenannten Platinmohr oder Platinschwarz. Dieser Körper, welcher unter andern erhalten wird, wenn man Platinchlorür, bereitet durch starkes Erhitzen des Platinchlorids, in einem weiten Kolben mit concentrirter Aetzkalilösung erhitzt, zu der entstandenen schwarzen Flüssigkeit Weingeist nach und nach in kleinen Portionen zusetzt, das dabei unter heftiger Entwicklung von Kohlensäure niederfallende sammtschwarze Pulver successiv erst *mit* Weingeist, Chlorwasserstoffsäure und Kalilauge, und zuletzt *mehrmals mit* Wasser auskocht, endlich ohne alle Berührung mit organischen Stoffen in einer Porzellanschale trocknet, — ist nach Liebig im Wesentlichen nichts als höchst fein zertheiltes Platin. Hat man dies darin, nachdem es durch anhaltendes Kochen mit Wasser vom Weingeist befreit ist, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, und lässt dann Luft hinzu, so erhitzt es sich, wie Liebig beobachtet, so stark, dass es glühend wird. Seine Anziehung zum Sauerstoff ist so grofs, dass es, wenn man nicht besondere Vorkehrungen trifft, immer damit beladen ist. Döbereiner befreit es (das durch Zink oder Zucker gefällte oder durch Erwärmung seiner schwefelsauren Lösung mit Weingeist niedergeschlagene Platin) durch Behandeln mit wässeriger Ameisensäure (die dadurch in Kohlensäure übergeht) vom Sauerstoff. Es hat dann eine solche Begierde zum Sauerstoff, dass es von diesem eine sehr grofse Menge (das letztere Präparat das 250fache seines Volums) absorbirt. So mit Sauerstoff beladen, verschluckt es wiederum Wasserstoffgas, Ammoniakgas und mehre andere brennbare Gase, auch Weingeistdunst, in sehr grofser Menge, erhitzt sich in diesen (namentlich in Ammoniakgas und Weingeistdampf) bis zum Glühen, und verwandelt den Weingeist in Essigsäure. Man könnte hienach die merkwürdige Eigenschaft dieser Körper, ein Gemeng von Wasserstoff und Sauerstoff, oder gemeiner Luft, augenblicklich zu entzünden, von ihrem Absorptionsvermögen herleiten,

Digitized by Google

wenn es nicht andererseits durch Faraday's andere Erfahrungen bekannt wäre, dass auch solides Platin mit ganz glatten Flächen, welches keine Einwirkung einzeln auf Sauerstoff- oder Wasserstoffgas ausübt, doch ein Gemeng von diesen Gasen augenblicklich zu Wasser verbindet, sobald es nur auf seinen Flächen vollkommen mechanisch gereinigt ist.

Das Absorptionsvermögen der fein zertheilten Metalle ist übrigens in seiner Beziehung zum äufsern Druck, zur Temperatur u. s. w. noch gar nicht untersucht, verdiente es aber in noch höherem Grade, als das der Kohle.

Endlich hätten wir hier noch von den Absorptionen der eigentlichen Dämpfe, und namentlich des Wasserdampfs, durch starre Körper zu reden. Wir sparen indess diese Erscheinungen für den Artikel Hygrometrie auf, und bemerken hier nur, dass sie sich mehr oder minder stark bei allen pulverförmigen Körpern finden, und dass daher solche Körper, wenn sie bei analytischen Untersuchungen angewandt werden, wo jede Beimengung von Wasser ein fehlerhaftes Resultat herbeiführen würde, sorgfältig getrocknet werden müssen. Dies ist z. B. der Fall mit dem Kupferoxyd bei seiner Anwendung zur Verbrennung organischer Substanzen. Körper, welche mit Leichtigkeit Wasserdampf aus der atmosphärischen Luft aufnehmen, nennt man hygroskopische.

II. Absorption durch Flüssigkeiten.

Die Absorption der Gase und Dämpfe durch Flüssigkeiten hängt im Grunde von denselben Umständen ab, welche wir bereits bei der Kohle und andern starren Körpern kennen gelernt haben. Von Einfluss hiebei sind nämlich: 1) die Natur und Reinheit der absorbirenden Flüssigkeit, 2) die Natur und Reinheit des aufzunehmenden Gases, 3) der äufsere Druck und 4) die Temperatur.

1) Natur und Reinheit der Flüssigkeit. Jede Flüssigkeit absorbirt natürlich desto mehr von einem Gase, je weniger sie bereits von diesem aufgenommen hat; auch berechtigt das Verhalten der Kohle schon zu der Vermuthung, dass sie, wenn sie vorher andere Gase absorbirte, einen Theil derselben bei der neuen Absorption entweichen lassen werde. Will man demnach das Absorptionsvermögen einer Flüssigkeit bestimmen, so ist es vor allem nöthig, dass man sie so vollständig wie möglich von jedem Gase befreie, besonders von atmosphärischer Luft, von der sie alle mehr oder weniger enthalten, sobald sie nicht eigens gegen dieselbe geschützt worden sind. Diese Austreibung der Luft geschieht bei Wasser und ähnlichen Flüssigkeiten durch lange fortgesetztes Sieden in einem Gefäfse mit engem Halse, den man nach beendigter Operation sorgsam luftdicht verschliefst. Saussure verfuhr hiebei folgender Gestalt: Er füllte eine Flasche mit destillirtem Wasser, stellte sie in einen mit demselben Wasser gefüllten Kessel von solcher Tiefe, dass die Flasche vollständig untergetaucht ward, brachte dann das Ganze zum lebhaften Sieden und erhielt es drei Stunden lang darin, verschloss darauf die Flasche noch unter dem Wasser durch einen gut passenden Glasstöpsel, und stellte sie nun bis zum Gebrauch umgekehrt in Quecksilber. Als Kennzeichen, dass das Wasser seiner Luft so weit beraubt worden, als es auf diesem Wege möglich ist, betrachtete er das Aufhören der Ansammlung von Luftblasen in der Flasche, wenn sie wäh-

Digitized by Google

rend des Siedens geneigt wurde. Selbst ein lange fortgesetztes Sieden war indess nicht im Stande, alle Luft aus dem Wasser zu entfernen. Saussure wenigstens bemerkte, dass das Vacuum, welches sich in den unter Wasser sorgfältig verstöpselten Flaschen beim Erkalten durch das Zusammenziehen des eingeschlossenen Wassers gebildet hatte, nicht ganz gefüllt wurde, wenn er die Flasche, nachdem sie einige Tage in Quecksilber gestanden hatte, unter diesem öffnete. Immer sah er in dem gekochten Wasser eine kleine Luftblase, die aber bald absorbirt wurde; beim Alkohol und Aether war diese Luftblase bedeutend gröfser. Da man demnach, besonders für die indifferenten Gase, z. B. für das Stickgas, kein recht sicheres Merkmal hat, ob der letzte Antheil aus dem Wasser entfernt sey, so wäre es wohl rathsam, die Flüssigkeit mit dem gröblichen Pulver eines unlöslichen Körpers, z. B. mit reinem Kiessand, oder mit Metallfeilicht sieden zu lassen, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass solche Körper eine jede Gasentbindung begünstigen. Flüssigkeiten, wie Oele, Salzlösungen u. dgl., welche in der Hitze entweder verändert oder in zu grofser Menge verflüchtigt werden würden, lassen sich nicht anders luft- oder gasleer machen, als dass man sie unter der Glocke der Luftpumpe auspumpt. Indess lässt sich hiedurch eben so wenig alle Luft entfernen als durch das Sieden, sobald die Flüssigkeit, wie z. B. Alkohol oder Aether, sehr flüchtig ist, also schon bei einer verhältnissmäfsig niederen Temperatur zum Sieden kommt. So gut übrigens eine Flüssigkeit, wenn man ihr Absorptionsvermögen ermitteln will, frei von Gasen seyn muss, eben so nöthig ist es begreiflichermafsen auch, dass sie keine andere fremdartige Substanz, Salze und dergleichen, gelöst enthalte. Zu Versuchen über das Absorptionsvermögen des Wassers darf daher kein anderes als destillirtes und wohl ausgekochtes Wasser angewandt werden.

Das einfachste Verfahren zur Messung der Absorption eines Gases ist folgendes. Saussure wandte es bei allen Gasen an, von denen die Flüssigkeit mehr als ein Siebentel ihres Volums verschluckt. In eine über Quecksilber stehende und mit diesem Metalle gefüllte, nach Raumtheilen genau graduirte Glasröhre von etwa anderthalb Zoll innerem Durchmesser bringt man erst das zu absorbirende Gas, und dann eine etwa zollhohe Säule der Flüssigkeit, befördert die Absorption durch Schütteln, und misst sie erst, nachdem Gas und Flüssigkeit mehre Tage lang mit einander in Berührung gewesen sind. Ehe man die Flüssigkeit zu dem Gase bringt, muss man natürlich das Volum desselben genau messen. Man kann dabei die Glasröhre entweder so weit senken, dass das Quecksilber innen und aufsen in gleichem Niveau steht, oder so weit herausziehen, dass der innere Quecksilberspiegel um ein Gewisses höher steht als der äufsere. Im ersten Fall erleidet das Gas den Druck, der von einem daneben befindlichen Barometer angezeigt wird, im letzteren Fall ist dieser Druck um so viel geringer, als die Höhe des innern über dem äufsern Quecksilberspiegel beträgt. Unter welchem Druck man nun aber auch das Gas vor der Absorption messe, so muss man doch nach der Absorption das Gas unter denselben Druck versetzen. Es reicht dabei nicht hin, dass man dem innern Quecksilberspiegel dieselbe Lage gegen den äufsern gebe, welche er vorhin besafs, sondern man muss zugleich den Druck berücksichtigen, welcher einerseits von der absorbirenden Flüssigkeit nach der Höhe ihrer Säule in der Röhre und nach ihrem specifischen Gewichte, andrerseits aber auch von dem Dampfe dieser Flüssigkeit, je nach dessen Spannkraft, ausgeübt wird. Ueberdiefs

Digitized by Google

ist es nöthig, dass man mittelst eines neben den Apparat oder in das Quecksilber gestellten Thermometers genau die Temperatur zu Anfange und zu Ende des Versuches messe, und, wenn dieselbe sich während der Zeit geändert haben sollte, die dafür nöthige Berichtigung anbringe. Gut ist es, die Temperatur bei dem Versuche möglichst unverändert zu halten, weshalb man die Absorptionsröhre auch nie unmittelbar mit den Händen, sondern mittelst einer hölzernen Handhabe anfassen muss. Erst nach Berücksichtigung aller dieser Vorsichtsmafsregeln, die bei den bisherigen Versuchen übrigens nicht immer ganz befolgt zu seyn scheinen, darf man hoffen, einen richtigen Werth für die Absorption eines Gases zu finden. Es versteht sich aufserdem von selbst, dass das Gas in Ueberschuss genommen werden müsse, damit man der Sättigung der Flüssigkeit gewiss sey.

Henry in Manchester hat einen complicirteren Apparat angewandt, der indess den Vorzug besitzt, dass man darin die Flüssigkeit mit dem Gase gehörig schütteln kann (Siehe Seite 32). Diesen Vorzug würde indess die von Saussure angewandte Absorptionsröhre auch bekommen, wenn man sie am untern Ende mit einem Hahn versähe, durch den man sie während des Schüttelns verschlossen erhielte. Bei dieser Abänderung dürfte der eben beschriebene einfache Apparat auch für die Fälle anwendbar bleiben, wo man mit einem sehr wenig verschluckbaren Gase experimentirte, sobald man nur dann die absorbirende Flüssigkeit in hinreichender Menge anwendete, damit der absorbirte Theil des Gases eine noch deutlich messbare Gröfse würde.

Wie sehr nun die Absorption eines Gases von der Natur der absorbirenden Flüssigkeit bedingt werde, ersieht man aus folgenden von Saussure gefundenen Resultaten.

Bei 18° C. absorbirte 1 Volum	vom specif. Gewicht	Volume Kohlensäuregas
Alkohol	0,803	2,60
Aether	0,727	2,17
Lavendelöl	0,88	1,91
Thymianöl	0,89	1,88
Weingeist	0,84	1,87
Petroleum	0,784	1,69
Terpenthinöl	0,86	1,66
Leinöl	0,94	1,56
Olivenöl	0,915	1,51
Wasser	1,000	1,06
Salmiaklösung	1,078	0,75
Gummilösung	1,092	0,75
Lösung von Zucker	1,104	0,72
» Alaun	1,047	0,70
» Schwefelsaurem Kali	1,077	0,62
» Chlorkalium	1,168	0,61
» Schwefels. Natron	1,105	0,58
» Salpetersaurem Kali	1,139	0,57
» Salpetersaurem Natron	1,206	0,45
» Schwefelsäure	1,84	0,45
» Weinsäure	1,285	0,41
» Chlornatrium	1,212	0,329
» Chlorcalcium	1,402	0,261

Digitized by Google

Ueberblickt man diese Tafel, so muss zunächst in die Augen fallen, dass das specifische Gewicht der Flüssigkeiten einen grofsen Einfluss auf deren Absorptionsvermögen ausübt. Je dichter eine Flüssigkeit ist, desto weniger absorbirt sie im Allgemeinen. Alle, welche specifisch leichter als Wasser sind, übertreffen dieses an Absorptionskraft, alle specifisch schwereren stehen ihm in dieser nach. So sieht man, dass 1 Vol. Chlorcalciumlösung von 1,402 specifischem Gewicht nur 0,261 Vol. Kohlensäure aufnimmt, während 1 Vol. Aether, dessen specifisches Gewicht 0,727 beträgt, 2,17 Vol. von diesem Gase verschluckt. Allein andererseits ist nicht zu verkennen, dass diese Regel nur im Allgemeinen Stand hält, im Einzelnen aber bedeutende Ausnahmen erleidet. So absorbirt der Alkohol, ungeachtet er specifisch schwerer als Aether ist, mehr Kohlensäure als dieser, Zuckerlösung mehr als die eben so dichte Lösung von schwefelsaurem Natron, und die concentrirte Schwefelsäure, wiewohl sie beträchtlich dichter als die gesättigte Lösung von salpetersaurem Natron ist, nicht weniger als diese an Kohlensäure. Auch ist in den Fällen, wo die Absorptionsfähigkeit mit der Dichte zunimmt, keine Gesetzmäfsigkeit wahrzunehmen.

Eben so wenig bleibt das Verhältniss, welches wir in der obigen Tafel zwischen dem Absorptionsvermögen zweier Flüssigkeiten antreffen, dasselbe, wenn diese Flüssigkeiten statt der Kohlensäure ein anderes Gas verschlucken. Beweis dafür giebt folgende ebenfalls von Saussure entlehnte Tafel:

Gasvolum absorbirt von Einem Volum der Flüssigkeiten	Wasser	Farbloses Petroleum von 0,784 specif. Gewicht	Lavendelöl von 0,88 specifischem Gewicht	Olivenol	Gesättigte Lösung von Chlorkalium
Oelbildendes Gas	0,155	2,61	2,09	1,22	0,10
Stickstoffoxydulgas	0,760	2,54	2,75	1,50	0,29
Kohlensäuregas	1,060	1,69	1,91	1,51	0,61

Hier sehen wir unter andern das Lavendelöl, welches von der Kohlensäure etwa doppelt so viel aufnimmt als das Wasser, vom ölbildenden Gase mehr als das Zwölffache von dem verschlucken, welches die letztere Flüssigkeit absorbirt. Es ist also unläugbar, dass aufser der Dichte noch eine gewisse Verwandtschaft oder Anziehung zwischen der Flüssigkeit und dem Gase wesentlichen Einfluss auf die Absorption ausübt. Die Klebrigkeit, die Liquidität der Flüssigkeit ist zwar auch von Einfluss, allein dieser äufsert sich weniger auf die Gröfse als auf die Schnelligkeit der Absorption. Fette Oele, Gummi- und Chlorcalciumlösung, obwohl sie viel weniger Gas absorbiren als dünnflüssigere Flüssigkeiten, wie Wasser, Alkohol und Aether, gebrauchen doch dazu eine viel längere Zeit als letztere.

2) Natur und Reinheit der Gase. Schon die vorhergehende Tafel zeigt, dass Gase von verschiedener Natur nicht in gleicher Menge von einer und derselben Flüssigkeit absorbirt werden; vollständiger geht dies aus nachstehenden, gleichfalls von Saussure gefundenen Resultaten hervor.

Es absorbirt bei 18° C. von	Ein Volum luftleeren Wassers	Ein Volum luftleeren Alkohols von 0,84 spec. Gew.
Schwefligsaurem Gase. . .	43,78 Vol.	115,77
Schwefelwasserstoffgas. .	2,53 »	6,06
Kohlensäuregas.	1,06 »	1,86

Digitized by Google

Es absorbirt bei 18° C. von	Ein Volum luftleeren Wassers	Ein Volum luftleeren Alcohols von 0,84 spec. Gew.
Stickstoffoxydulgas	0,76 Vol.	1,53
Oelbildendem Gas*) . . .	0,155 »	1,27
Sauerstoffgas	0,065 »	0,1625
Kohlenoxydgas	0,062 »	0,145
Wasserstoffgas.	0,046 »	0,051
Stickstoffgas.	0,042 »	0,042

Wir sehen auch hier im Allgemeinen diejenigen Gase am meisten absorbirt, welche am leichtesten tropfbarflüssig werden; vergleicht man indess die obigen Zahlen mit den bei festen Körpern gefundenen näher, so erhellt zugleich, dass letztere, namentlich Kohle und Meerschaum, ein bei weitem gröfseres Absorptionsvermögen besitzen, als Wasser und Alkohol und überhaupt wohl jede Flüssigkeit. Noch mehr würde dies für die minder verschluckbaren Gase der Fall sein, wenn Dalton's Behauptung, dass Saussure die Absorption in Betreff dieser Gase zu grofs gefunden habe, sich gegründet erweisen sollte. Nach Dalton's eignen Versuchen absorbirt nämlich 1 Vol. Wasser nur 0,037 bis 0,04 Vol. Sauerstoffgas, 0,025 Vol. Stickgas und 0,02 Vol. Wasserstoffgas. Ausnahme von dem eben aufgestellten Satz machen übrigens Ammoniakgas und Chlorwasserstoffgas. Von dem ersteren löst das Wasser, nach Thomson's Versuchen, bei 16° C., das 780fache, von letzterem das 516fache seines Volumens. H. Davy hat zwar beträchtlich kleinere Werthe gefunden, nämlich, bei 10° C, das 670fache für Ammoniakgas, und das 480fache für das Chlorwasserstoffgas; allein immer bleiben diese Zahlen bedeutend gröfser als die entsprechenden bei der Kohle und dem Meerschaum **).

Die Ungleichheit der Verschluckbarkeit der Gase, macht es ferner klar, dass man nur dann einen genauen Werth für die Absorptionsfähigkeit eines Gases erlangen wird, wenn man dasselbe bei dem Versuche in chemischer Reinheit anwendet. Es darf also eben so wenig ein anderes Gas beigemengt enthalten als Wasserdampf, falls nicht gerade Wasser als absorbirende Flüssigkeit angewandt wird. Aus einem Gemenge werden die Gase in einem ganz anderen Verhältnisse aufgenommen als einzeln für sich. Belege dazu liefern die folgenden drei Versuche von Saussure.

Ein Volum Wasser von 18° C. absorbirte

aus 4,34 Volumen eines Gemenges von Kohlensäuregas und Wasserstoffgas zu gleichen Raumtheilen: 0,44 Vol. Kohlensäure und 0,035 Vol. Wasserstoffgas;

aus 3,90 Volumen eines Gemenges gleicher Raumtheile von Kohlensäure und Sauerstoffgas: 0,471 Vol. Kohlensäure und 0,05 Vol. Sauerstoffgas;

aus 3,576 Volumen eines Gemenges von Kohlensäure und Stickgas zu gleichen Raumtheilen: 0,439 Vol. Kohlensäure und 0,033 Vol. Stickgas.

---

*) In Betreff dieses Gases gilt die früher bei der Kohle gemachte Bemerkung.

**) Es giebt noch einige Gase, die in sehr grofser Menge absorbirt werden, wie z. B. das Fluorborgas von dem, nach J. Davy's Versuchen, das Wasser das 700-, und das Fluorkieselgas, von dem es das 263fache seines Volums aufnimmt. Da diese Gase aber dabei nachweisbar zersetzt werden, so stellen sie keine Fälle einer einfachen Absorption dar.

Digitized by Google

Auf die Gesetzmäfsigkeit, die sich hiebei nachweisen lässt, werden wir sogleich zurückkommen. Zuvörderst wollen wir nur bemerken, dass bei gleichzeitiger Absorption von Gasen, die unter geeigneten Umständen sich chemisch verbinden würden, doch keine Verbindung derselben zu Stande kommt. Saussure hat Sauerstoffgas und Wasserstoffgas, Stickstoff und Wasserstoffgas, Stickgas und Sauerstoffgas, in dem Verhältnisse, in welchem diese Gemenge Wasser, Ammoniak und Salpetersäure bilden würden, von Wasser absorbiren lassen, dabei aber nie eine Anzeige von der Bildung dieser Verbindungen wahrgenommen. Die Absorption des ersteren Gemenges, welche, wenn dasselbe in Wasser verwandelt worden wäre, hätte unaufhörlich fortgehen müssen, überschritt nie 5,25 Procent vom Volume des absorbirenden Wassers, und war, bei gehörigem Schütteln des Gefäfses, innerhalb weniger Minuten beendigt. Aus den beiden letzteren Gemengen bildete sich selbst dann, wenn dem Wasser eine Säure oder ein Alkali zugesetzt war, kein Ammoniak oder keine Salpetersäure. Sollten demnach Gasgemenge der genannten Art vermögend sein, bei ihrer Absorption durch Wasser in chemische Gemische überzugehen, so ist mindestens ein Zeitraum von Monaten oder Jahren dazu erforderlich.

Von atmosphärischer Luft, in grofser Menge dem Wasser dargeboten, werden auch nur 0,05 Vol. von einem Vol. Wasser absorbirt.

Wenn Wasser oder eine andere Flüssigkeit bereits ein Gas bis zur Sättigung verschluckt hat, und nun mit einem andern Gase, das zu dem absorbirten keine chemische Verwandtschaft besitzt, in Berührung gesetzt wird, so wird ein Theil des ersteren ausgetrieben und ein entsprechender Theil von dem letzteren dafür aufgenommen. Das Verhältniss des Ausgetriebenen zu dem Aufgenommenen hängt ab theils von der Absorptionsfähigkeit jedes dieser Gase für sich, theils von Umständen, die wir sogleich näher erörtern werden. Die Menge, welche die Flüssigkeit nach vollendetem Austausch von jedem der Gase verschluckt enthält, ist übrigens dieselbe, wie wenn man erst die Gase in gleicher Menge, wie sie vorhin, das eine als bereits absorbirt, das andere als noch zu absorbiren, vorhanden waren, mit einander vermengt, und nun die Flüssigkeit, ebenfalls in gleicher Menge wie zuvor angewandt, gasleer in dies Gemenge versetzt hätte.

3) Einfluss des äufsern Drucks. Versuche, welche der Engländer Henry im Jahre 1803 mit Kohlensäure-, Schwefelwasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Stickstoffoxydulgas anstellte, haben das Resultat geliefert, dass das Volum, welches Wasser bei unveränderter Temperatur von jedem dieser Gase absorbirt, immer dasselbe bleibt, wie auch der auf dem Gase lastende Druck verändert werden möge. Dieser, seiner Einfachheit wegen merkwürdige Satz ist in der Folge von Saussure bestätigt worden, nicht nur für die Kohlensäure in Bezug auf deren Absorption durch Wasser, Terpenthin- und Lavendelöl, sondern auch für das, vom Wasser fast in 50 Mal gröfserer Menge absorbirt werdende schwefligsaure Gas. Bei diesem Gase ging die Druckveränderung von 27 bis 13 Zoll Barometerstand, aber dennoch absorbirte das Wasser in beiden Fällen nahe das 44fache seines Volums; das Lavendelöl absorbirte immer das 1,9fache seines Volums an Kohlensäure, wiewohl der Druck auf dieses Gas einmal 27 und ein anderes Mal sogar nur 6,4 Zoll Barometerhöhe entsprach.

Digitized by Google

Nur Gase, wie das Chlorwasserstoffgas und vermuthlich noch einige, welche in grofser Menge absorbirt werden, sich zum Theil auch mit dem Dampf der Flüssigkeit verdichten, machen von obiger Regel eine Ausnahme. Wasser z. B., welches unter dem Druck der Atmosphäre mit Chlorwasserstoffgas gesättigt worden ist, und darauf unter einen geringern Druck versetzt wird, entlässt zwar etwas Gas, aber nicht so viel, als nach dem Verhältniss des letzteren zu ersterem Druck nöthig wäre. Für alle übrigen Gase kann man es aber, wenigstens als ein der Wahrheit nahe kommendes Gesetz betrachten, dass das Volum, welches eine Flüssigkeit von einem Gase verschluckt, unter jedem Druck dasselbe ist, sobald nur die Temperatur unverändert bleibt. Nun ist aber das Gewicht eines Gasvolums, das bei unveränderter Temperatur unter jedem Druck dasselbe bleiben soll, diesem Drucke proportional; mithin folgt aus dem obigen Gesetze, dass die Gewichtsmenge welche eine Flüssigkeit von einem Gase absorbirt, sich geradezu wie der auf diesem Gase lastende Druck verhält, vorausgesetzt nur, die Temperatur bleibe unverändert.

Einige Beispiele werden dies erläutern. Gesetzt, man habe 100 Kubikcentimeter Wasser nebst einer hinreichend grofsen Menge Kohlensäure bei 18° C. in ein Gefäfs eingeschlossen, das mit einer Compressionspumpe verbunden ist. Nach einiger Zeit, und unterstützt durch Schütteln, wird das Wasser, den früher mitgetheilten Tafeln gemäfs, 106 Kubikcentimeter Gas verschluckt haben, welche, wenn dabei der Druck dem der Atmosphäre oder einem Barometerstande von 0,76 Meter gleich war, 196,6 Gramm wiegen. Comprimirt man nun das Gas aufs doppelte oder dreifache, d. h. verstärkt man den Druck bis zur Gleichheit mit einem Barometerstande von 1,52 oder 2,28 Meter, so werden, sobald die Temperatur nur wieder 18° C. ist, zwar auch noch 106 Kubikcentimeter Kohlensäure absorbirt, aber diese wiegen nun im ersten Falle 393,2, im letzten 589,8 Gramm, also doppelt und drei Mal so viel als die Menge, welche das Wasser unter dem einfachen Druck aufnahm.

Auf dieser Wirkung des Drucks beruht die Anwendung der Compressionspumpe bei künstlicher Bereitung des Selterwassers und anderer Säuerlinge. Um im Kleinen diese Wirkung zu beobachten und zu messen, kann man sich des Henry'schen Apparats bedienen, den wir hier mit den Abänderungen, welche er späterhin, zur Messung der Spannkraft des mit Luft gemengten Dampfs von Flüssigkeiten, durch Gay-Lussac und Magnus erfahren hat, beschreiben wollen.

In seiner ursprünglichen Gestalt sieht man diesen Apparat in Fig. 4, Taf I. abgebildet. *A* ist ein in Viertel-Cubikzoll getheiltes cylindrisches Glasgefäfs, versehen oben mit dem Hahn *a*, und unten mit dem Ansatz *C*, durch das es, mittelst einer Kautschuckröhre *D* mit der vertical in die Höhe gehenden offenen Röhre *B* in Verbindung steht; das Stück *C* ist überdies unten ebenfalls mit einem Hahn *b* versehen. Henry füllt zunächst das Gefäfs *A* und einen Theil der Röhre *B* mit Quecksilber, lässt dann durch eine an *a* geschraubte Kautschuckflasche voll Wasser diese Flüssigkeit eintreten, indem er, aufser dem Hahn *a*, auch den Hahn *b* öffnet, damit eine entsprechende Menge Quecksilber abfliefse. Ist genug Wasser eingetreten, so verschliefst er den untern Hahn und misst es. Auf dieselbe Weise bringt er nun das Gas von oben hinein und misst es gleichfalls. Endlich bestimmt er den Stand des Quecksilbers in *A* und

Digitized by Google

B, schüttelt das Gefäfs (was die Kautschuckröhre *D* gestattet), ohne es indess durch die Hand zu erwärmen, und bringt hierauf den Spiegel des Quecksilbers in *A* und *B* wieder auf den früheren Stand. Will man nun beobachten, wie die Absorption des Gases mit vermehrtem Drucke zunimmt, so braucht man nur in *B* die erforderliche Menge Quecksilber zu gieſsen, und, nach einigem Schütteln, das Volum des rückständigen Gases wieder zu messen. Um den Druck auf das Gas richtig zu bestimmen, muss man aber, wie weiterhin näher gezeigt werden soll, von der Niveaudifferenz des Quecksilbers in *A* und *B* die Spannkraft des Dampfs der absorbirenden Flüssigkeit abziehen. Bei dem Henry'schen Verfahren, wo man erst die Flüssigkeit und dann das Gas in den Apparat bringt, ist wohl keine genaue Messung des Volums vom letzteren möglich, denn vor der Messung wird die Flüssigkeit schon immer einen Theil des Gases absorbirt haben, und überdies werden feuchte Gase, auch wenn sie immer im gleichen Grade feucht bleiben, unter Druckveränderungen nicht ganz in demselben Verhältnisse absorbirt, wie trockne. Wenn man also das Gas dem Gefäfse *A* nicht mittelst einer Röhre aus einem graduirten, über Quecksilber stehenden Cylinder zuleiten, und so die Menge desselben genau messen kann, ist es wohl besser, zuerst das Gas und darauf die Flüssigkeit in den Apparat zu bringen, letztere natürlich in diesem Fall von unten durch den Hahn *b*. Wenn man übrigens gerade keine schnelle Absorption verlangt, möchte das Schütteln wohl eher zu vermeiden als anzurathen sein; aber bei längerer Dauer der Operation müssten dann nothwendig die Veränderungen des Luftdrucks und der Temperatur beachtet werden.

Den Gay-Lussac'schen Apparat sieht man Fig. 5, Taf. I. abgebildet. Er unterscheidet sich von dem Henry'schen nur dadurch, dass die Kautschuckröhre *D* fehlt, dass die offene Röhre *B* dicht neben der verschlossenen *A* steht, und dass letztere nur Einen Hahn, nämlich den untern *b*, besitzt. Der Trichter *T* zum Einfüllen des Quecksilbers, das Gestell *M* und das Gefäfs *V* zum Auffangen des abfliefsenden Quecksilbers sind aufserwesentlich. Dieser Apparat ist von seinem Urheber zur Messung der Spannkraft des mit Luft gemischten Dampfs einer Flüssigkeit bestimmt worden, und zu diesem Zweck füllt er ihn, mit dem Hahn *b* nach oben gerichtet, etwa zur Hälfte mit Quecksilber, kehrt ihn um, lässt durch den Hahn *b* so viel Quecksilber abfliefsen, dass es in *A* und *B* gleich hoch steht, und misst dann das Luftvolum. Um die Flüssigkeit in die Röhre *A* zu bringen, gieſst er eine 5 bis 6 Centimeter hohe Säule von derselben in die Röhre *B*, und lässt nun wieder etwas Quecksilber durch den Hahn *b* ausfliefsen. Dadurch entsteht in *A* ein partielles Vacuum, in Folge dessen der äufsere Luftdruck einen Theil der Flüssigkeit aus *B* in *A* treibt. Er schliefst nun wieder den Hahn *b*, und ergänzt das ausgeflossene Quecksilber durch Eingieſsen von neuem in die Röhre *B*. Die Flüssigkeit nimmt sogleich Dampfform an, allein wenn der Dampf, wie der vom Aether, schwerer als die Luft ist, so mischt er sich nur langsam mit ihr. Um die Mengung zu befördern neigt und rüttelt man daher den Apparat ein wenig, so dass die Flüssigkeit die Wände benetzt. Dann bemerkt man sogleich ein Steigen des Aethers in der Röhre *B*, und, wenn er nach abermaligem Neigen und Rütteln daselbst zum Stillstand gekommen ist, gieſst man so viel Quecksilber in *B* ein, dass es in *A* wieder auf dem Theilstrich steht, bei welchem es früher mit der Luft allein stand. Die Niveaudifferenz des Quecksilbers in *B* und *A*, berich-

Digitized by Google

tigt wegen der Capillarität der Röhre *B* (auch wegen der von der Flüssigkeit absorbirten Luft), giebt dann die Spannkraft des Dampfs der Flüssigkeit.

Statt die Flüssigkeit durch das Rohr *B* hineinzuführen, lässt Magnus sie durch den Hahn *b* eintreten, dem er dazu die in Fig. 6, Taf. I. abgebildete Gestalt gegeben hat. Die Durchbohrung des Hahns (der natürlich von Stahl ist) hat unten bei *f* eine konische Erweiterung. In diese passt ein kleines Gefäfs *g*. Wenn das Niveau des Quecksilbers in beiden Röhren hergestellt ist, wird dies Gefäfs, gefüllt mit der Flüssigkeit, in die Erweiterung *f* eingesetzt. Man thut gut, dasselbe so weit mit der Flüssigkeit zu füllen, dass dieselbe sich über den Rand erhebt, weil dadurch die Luft aus dem kleinen Raum zwischen dem Gefäfs und dem drehbaren Theil des Hahns verdrängt wird. Oeffnet man nun den Hahn *e*, so steigt die Flüssigkeit durch das Quecksilber in die Höhe. Es ist dabei nicht nöthig, das Gefäfs *d* zu halten; es fällt nicht ab, besonders wenn es äufserlich mit etwas Talg bestrichen ist. Die Durchbohrung des Hahns *e* braucht nur 2,5 Par. Lin. zu betragen. Die Flüssigkeit, z. B. Aether, steigt zwar, so lange der Apparat senkrecht steht, nicht in die Höhe; neigt man diesen aber ein wenig, so gleitet die Flüssigkeit sogleich zwischen dem Glase und dem Quecksilber in die Höhe.

In der letzten Gestalt ist dieser Apparat nun sehr zu Absorptionsversuchen bei verstärktem Druck geeignet, da man das Gas, so gut wie die Flüssigkeit, von unten eintreten lassen kann. Durch Eintauchen des Apparats in Wasser kann man ihm überdies jede beliebige und feste Temperatur ertheilen, die dieses Wasser besitzt.

Umgekehrt wie im obigen Beispiele verhält es sich übrigens, wenn die Flüssigkeit, nachdem sie unter einem gewissen Druck mit Gas gesättigt ist, einem geringeren Druck ausgesetzt wird. Haben 100 Kubikcentimeter Wasser 106 Kubikcentimeter Kohlensäure unter dem Druck von 0,76 Meter absorbirt, und man vermindert nun den Druck, so entweicht so viel Gas, dass das absorbirt bleibende, wenn es frei denselben geringeren Druck erlitt, wieder 106 Kubikcentimeter einnähme. Es werden also unter einem Druck von z. B. 0,38 oder 0,19 Meter Barometerstand respective 53 und 26,5 Kubikcentimeter Kohlensäure von der ursprünglichen Compression absorbirt bleiben, weil diese 53 und 26,5 Kubikcentimeter, ohne das Wasser respective unter einen Druck von 0,38 und 0,19 Meter versetzt, wiederum 106 Kubikcentimeter einnehmen würden. Nach dieser einfachen Regel lässt sich leicht berechnen, wie viel Gas aus einer Flüssigkeit bei Verringerung des Drucks auf dieselbe entweichen muss. Zur experimentellen Nachweisung des eben Gesagten ist es am einfachsten, eine graduirte, oben geschlossene Röhre von hinlänglicher Länge über der Quecksilberwanne erst mit dem Gase, und dann mit der erforderlichen Menge der Flüssigkeit zu füllen, anfangs die Absorption für den Fall der Gleichheit des Quecksilberspiegels zu beobachten, und nun die Röhre so weit aus dem Quecksilber zu ziehen, bis der Druck auf dem Gase die beabsichtigte Verminderung erlitten hat. Zu beachten ist dabei, dass die Höhe des innern Quecksilberspiegels über dem äufsern nicht geradezu die Verminderung des auf dem Gase ursprünglich lastenden Drucks angiebt, sondern dass von dem ursprünglichen Druck auch der abgezogen werden muss, welchen die Flüssigkeit und deren Dampf auf die geho-

Digitized by Google

bene Quecksilbersäule ausüben. Eben so nöthig ist natürlich auch, dass die Temperatur während des Versuches dieselbe bleibe.

Das Entweichen absorbirter Gase aus Flüssigkeiten, wenn der ursprüngliche Druck vermindert wird, ist übrigens eine Erscheinung, die man an dem Aufbrausen des Biers, des Selterwassers oder anderer moussirender Getränke beim Oeffnen der Flaschen tagtäglich wahrnehmen kann.

Von dem Gesetze, dass unter jedem Drucke gleiche Volume von einem Gase absorbirt werden, sobald nur die Temperatur unverändert bleibt, hat Dalton eine scharfsinnige Anwendung gemacht, welche das Verhalten absorbirender Flüssigkeiten zu Gemengen von nicht sehr verschluckbaren Gasen bis zu einem gewissen Grade vollständig erklärt. Um diese richtig zu verstehen, muss man erwägen, welche Vorstellung sich Dalton von dem Drucke gemischter Gase gebildet hat und wodurch er auf dieselbe geleitet worden ist. Wenn Wasser in ein luftleeres Gefäfs gebracht wird, so verdampft es darin so lange, bis der erzeugte Dampf gegen die Innenseite der Wände einen gewissen Druck ausübt, dessen Gröfse von der jedesmaligen Temperatur abhängt. Durch Compression von aufsen lässt sich dieser Druck nicht verstärken; es wird dadurch nur ein Theil des Dampfs zu Wasser verdichtet, der rückständige Dampf aber hat dieselbe Spannkraft wie zuvor. Nimmt man nun statt des luftleeren Gefäfses ein eben so grofses luftvolles, und lässt darin bei derselben Temperatur wie zuvor Wasser verdampfen, so findet man, dass zu dem Druck der innern Luft gegen die Wände des Gefäfses, welcher als gleich mit dem äufsern der Atmosphäre angenommen werden mag, ein neuer hinzukommt, der genau dem Druck gleich ist, welchen der Wasserdampf im luftleeren Gefäfse gegen dessen Wände ausübte. Diese Gleichheit der Spannkraft des Wasserdampfs im luftleeren und luftvollen Gefäfse berechtigt zu dem Schluss, den auch directe Versuche bestätigt haben, dass, bei Gleichheit des Rauminhalts, in beiden Fällen auch gleiche Gewichtsmengen Dampf gebildet werden, dass also die Luft keine auflösende Kraft auf den Dampf ausübt. Da ferner der Dampf vermöge seiner geringen Spannkraft in gewöhnlicher Temperatur dem Druck der Luft, wie er sich auf die Wände des Gefäfses äufsert, gar nicht widerstehen könnte, von ihm sogleich zu tropfbarem Wasser verdichtet werden würde, er aber dennoch in gleicher Menge im luftvollen wie im luftleeren Gefäfse vorhanden ist, so folgt daraus, dass er, der Dampf, den Druck der Luft in der That gar nicht erleidet. Es war diese Folgerung, man kann wohl sagen, Thatsache, auf welche Dalton seine vielfach angefochtene Theorie gegründet hat: dass überhaupt jedes Gas, es sei permanent oder nicht, für ein anderes, zu welchem es keine chemische Verwandtschaft besitzt, als ein leerer Raum betrachtet werden müsse, in welchem es sich verbreite, ohne von den Theilchen dieses, wenigstens im Zustande der Ruhe und des Gleichgewichts, irgend einen Druck zu erleiden.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Gesetzt, man habe unter demselben Druck und bei derselben Temperatur zwei Gefäfse gefüllt, das eine mit Sauerstoffgas, das andere mit Stickgas; das erste Gefäfs möge einen, und das letzte vier Kubikzoll fassen. Setzt man nun beide Gefäfse in offene Verbindung mit einander, so werden die Gase sich durchdringen, und jedes von ihnen wird nach einiger Zeit den Gesammtinhalt beider Gefäfse erfüllen. Der Druck auf die Wände der Gefäfse wird dabei ungeändert bleiben; er wird bei dem Gemenge eben so grofs sein,

Digitized by Google

wie vor der Mengung bei jedem der beiden Gase. Einzeln genommen üben aber diese Gase in dem Gemenge nicht mehr ihren ursprünglichen Druck aus. Das Sauerstoffgas, indem es nach der Mengung einen fünfmal gröfseren Raum wie vor derselben ausfüllen muss, ist dadurch gemäfs dem Mariotte'schen Gesetz auf ein Fünftel seiner ursprünglichen Spannkraft herabgebracht, und das Stickgas, welches genöthigt war, sich in dem Verhältniss 4 : 5 auszudehnen, besitzt aus diesem Grunde nicht mehr als vier Fünftel seiner anfänglichen Spannkraft. Die Summe beider Spannkräfte, ein Fünftel und vier Fünftel, ist wieder gleich Eins, d. h. gleich der Spannkraft des Gemenges, oder, was dasselbe ist, gleich der Spannkraft jedes Gases vor der Mengung.

Kehrt man den Satz um, so erhellt, dass der Druck, welchen ein Gas einzeln in einem Gemenge ausübt, sich zu dem Gesammtdruck dieses Gemenges verhält, wie der Raum, den dies Gas für sich unter dem letzteren Druck einnehmen würde, sich verhält zu dem vom Gemenge erfüllten Raum, vorausgesetzt nur, die Temperatur bleibe dabei immer dieselbe.

In diesem Satze liegt, nach Dalton, der Schlüssel zur Erklärung der Absorption gemengter Gase, man mag diese Gase gleichzeitig oder nach einander von der Flüssigkeit absorbiren lassen. Seine Theorie, wiewohl er sie gerade nicht so ausdrückt, ist folgende:

Wasser, wie überhaupt jede Flüssigkeit, absorbirt aus einem Gasgemenge die einzelnen Gase gerade in derselben Menge, in der jedes von ihnen, für sich, unter dem Druck, welchen es nach vollendeter Absorption in dem Gemenge erleidet, aufgenommen sein würde. Nach dem Henry'schen Gesetze werden unter jedem Druck gleiche Volume von einem Gase aufgenommen; nach der Daltonschen Theorie gilt dies Gesetz gleichzeitig für jedes im Gemenge enthaltene Gas; man wird also das Volum, welches jedes der absorbirten Gase unter irgend einem willkührlich gewählten Druck, z. B. unter dem der Atmosphäre, einnehmen würde, so wie das Gewicht desselben, leicht berechnen können, sobald man den Druck kennt, welchen dieses Gas nach vollendeter Absorption in dem Gemenge erleidet.

Die Sättigung einer Flüssigkeit mit mehren Gasen kann auf zweierlei Art geschehen, entweder indem man die Flüssigkeit luftfrei in das Gasgemenge bringt, oder dadurch, dass man sie erst mit einem Gase sättigt und darauf successiv in die anderen Gase versetzt.

Der einfachste Fall einer gleichzeitigen Absorption mehrer Gase ist der, wo das Volum des Gasgemenges so grofs gegen das der absorbirenden Flüssigkeit ist, dass das Druckverhältniss zwischen den einzelnen Gasen durch die Absorption nicht gestört wird, also nach der Absorption als gleich mit dem vor derselben betrachtet werden kann. Einen solchen Fall bietet die atmosphärische Luft dar, wenn man sie im Freien von ausgekochtem Wasser absorbiren lässt. Sieht man von dem Wassergehalt und der geringen Beimengung an Kohlensäure ab, so besteht die atmosphärische Luft dem Volum nach aus 21 Theilen Sauerstoffgas und 79 Theilen Stickgas. In dieser Angabe ist das eine wie das andere Gas als unter demselben Drucke stehend gedacht, welchen die wasser- und kohlensäurefreie Atmosphäre an demselben Ort ausüben würde. Bezeichnet man diesen Druck durch Eins, so steht, dem obigen Satz zufolge, in der Atmospäre selbst das Sauerstoffgas unter dem Druck 0,21 und das Stickgas unter dem Druck 0,79.

Digitized by Google

Nun nimmt, den früheren Tafeln gemäfs, ein Volum Wasser unter jedem Druck 0,065 Vol. Sauerstoffgas auf, und ein anderes eben so grofses Volum Wasser absorbirt in gleicher Weise 0,042 Vol. Stickgas. Hier, wo einem und demselben Volum Wasser gleichzeitig beide Gase dargeboten werden, absorbirt es von jedem dieselben Volumenmenge, aber die 0,065 Vol. Sauerstoffgas stehen unter dem Druck 0,21 und die 0,042 Vol. Stickgas unter dem Druck 0,79. Will man demnach wissen, wie viel die absorbirten Volume betrügen, wenn sie unter den Druck = 1 versetzt würden, so muss man dieselben nach dem Mariotte'schen Gesetz, demzufolge sich die Volume einer Gasmasse umgekehrt wie die auf derselben lastenden Drucke verhalten, reduciren. Dadurch findet man, dass das Absorbirte unter dem Drucke Eins betrüge: 0,065 × 0,21 = 0,01365 Vol. Sauerstoff und 0,042 × 0,79 = 0,03318 Vol. Stickgas, also im Ganzen 0,04683 Vol. einer Luft, deren Sauerstoffgehalt hienach 29,15 Volumprocente beträgt; wohl verstanden, dass nicht nur diese Luft, sondern auch jeder ihrer beiden Bestandtheile, als unter dem Drucke Eins stehend gedacht ist.

Recht genaue Versuche, welche mit Berücksichtigung aller der bei der Dalton'schen Theorie in Betracht kommenden Umstände angestellt wären, die also einen Prüfstein für deren Richtigkeit abgeben könnten, *sind in Bezug* auf die Absorption der freien atmosphärischen Luft nicht vorhanden. Indess giebt Saussure an, dass ein Volum Wasser ungefähr 0,05 Vol. atmospärische Luft absorbirt, wenn die Luftmasse im Vergleich zum Wasser sehr grofs ist. Dies stimmt, wie man sieht, so ziemlich mit dem berechneten Werth. Was den Sauerstoffgehalt der vom Wasser absorbirten Luft betrifft, so hat schon Priestley gefunden, dass derselbe gröfser als der in der freien Luft sei. A. v. Humboldt und Gay-Lussac geben ihn folgendermafsen an: beim destillirten Wasser 32,8, beim Regenwasser 31,0, beim Schneewasser 28,7, beim Seinewasser 29,1 bis 31,9 Volumenprocente. Diese Werthe sind, *wie man sieht*, fast sämmtlich beträchtlich gröfser als der theoretische. *Ob diese Abweichung* einem Fehler der Theorie zuzuschreiben sei, lässt *sich nicht entscheiden*, da die Untersuchung, welche übrigens vor Bekanntwerdung der Dalton'schen Theorie angestellt wurde, nicht über alle einzelnen Puncte des Verfahrens Auskunft giebt, und überdies andere Abweichungen von Saussure's späterer Arbeit enthält, die noch schwieriger zu erklären sein dürften. So z. B. fanden diese Physiker, dass 100 Vol. Sauerstoffgas von noch dazu lufthaltigem Wasser auf 60 Volume, 100 Vol. Stickgas aber nur auf 97 bis 98 Vol. reducirt wurden, was jedenfalls die Absorption des Sauerstoffgases in Bezug auf die des Stickgases sehr bedeutend gröfser giebt, als Saussure sie gefunden hat. — Es ist übrigens klar, dass Absorptionsversuche mit eingeschlossener atmosphärischer Luft nur dann für die vorliegende Frage entscheiden können, wenn man die über dem Wasser zurückbleibende Luft so lange durch neue Luft ersetzte, bis sie sich bei einer Analyse als von gleicher Zusammensetzung mit der freien Luft erwiese; und eben so nöthig ist es, dabei auf die Spannung der Wasserdämpfe Rücksicht zu nehmen, diese immer von der Spannkraft oder dem Druck des ganzen Gasgemenges abzuziehen.

Mit abgeschlossenen Gasgemengen, wenigstens wenn ihr Volum zu dem des Wassers nicht sehr grofs ist, werden natürlich die Erscheinungen verwickelter, weil sich das Verhältniss der Gase, sowohl in Bezug

Digitized by Google

auf die Volume als in Bezug auf die davon abhängigen Spannkräfte, durch die Absorption ändert. Diese Absorptionsversuche können, wie alle physikalischen Versuche mit Gasen, auf zweierlei Art angestellt werden, nämlich bei constantem Volum und unter constantem Druck.

Bei constantem Volum würde die Absorption geschehen, wenn man z. B. über der Quecksilberwanne eine Flasche, die an ihrem Halse mit einem Hahn versehen ist, mit einem Gase füllte, dann den Hahn verschlösse, an das Hahnstück, auf das zu dem Ende ein Schraubengewinde geschnitten sein muss, eine andere mit der absorbirenden Flüssigkeit gefüllte Flasche schröbe, hierauf den Hahn öffnete und das Gas mit der Flüssigkeit gehörig schüttelte. Bei einer solchen Vorrichtung kann das Gasvolum sicht nicht verändern; es ist nach der Absorption so grofs wie vor derselben, aber nach der Absorption besitzt es eine geringere Spannkraft. Ist die Flüssigkeit von der Art, dass ein Volum derselben unter dem Druck der Atmosphäre, den wir gleich Eins annehmen wollen, 0,06 Volume von dem Gase absorbiren würde, so absorbirt sie auch jetzt noch dieselbe Volumenmenge; aber diese 0,06 Vol. stehen unter einem unbekannten Druck. Um diesen Druck zu ermitteln, und um also zu bestimmen, welchen Raum die absorbirten 0,06 Vol. unter dem Druck der Atmosphäre einnehmen würden, muss man erwägen, was es heifst, wenn man sagt, eine Flüssigkeit absorbire 0,06 Volume von einem Gase. Es kann natürlich nicht anders heifsen, als dass es 0,06 Vol. Gas von gleicher Dichtigkeit mit dem Gasrückstande waren, die absorbirt wurden. Man denke sich also die absorbirten 0,06 Vol. nicht gleichmäfsig in der Flüssigkeit vertheilt, sondern dicht unter deren Oberfläche einen Raum einnehmend, der dem Raum gleich ist, welchen eine gleiche Gewichtsmenge Gas in dem unabsorbirt gebliebenen Gasrückstande erfüllt *). Setzt man nun das Volum des zu absorbirenden Gases gleich Eins, so ist klar, dass die Wirkung der Absorption dieselbe gewesen sein wird, wie die einer Ausdehnung in dem Verhältniss 1 : 1,06. Die Spannkraft des Gases, oder, was dasselbe ist, der Druck desselben auf die Flüssigkeit, wird also durch die Absorption im umgekehrten Verhältniss, nämlich in dem von 1,06 : 1, geschwächt worden sein, und die absorbirte Gasmenge, welche unter diesem schwächern Druck 0,06 einnahm, würde unter dem Druck der Atmosphäre, den wir gleich Eins setzten, nur $\frac{1}{1,06} \cdot 0,06$ Vol., d. h. 0,0566 Vol., einnehmen. Allgemein würde sich dieser Satz folgendermafsen ausdrücken lassen. Es sei das Volum der absorbirenden Flüssigkeit $= 1$, das Volum des zu absorbirenden Gases $= A$ unter dem Druck $= 1$, und das Volum der absorbirten Gasmenge $= a$; dann ist der Druck in dem Gefäfse nach

*) In Wirklichkeit füllt der absorbirte Antheil des Gases den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum. Das Verhältniss dieses Raumes zu dem Raume, welchen das absorbirte Gas unter dem auf dem Gasrückstande lastenden Druck einnehmen würde, und welchen eine gleiche Gewichtsmenge Gas in dem unabsorbirten Rückstande wirklich einnimmt, ist nach dem Henry'schen Gesetze constant, wie grofs oder klein auch der auf dem Gasrückstande lastende Druck sein mag. Denkt man sich den von der Flüssigkeit erfüllten Raum nun von dem absorbirten Gase eingenommen, so kann man also sagen, dass das Verhältniss zwischen der Dichtigkeit des absorbirten Gases und der des unabsorbirten Gases unter allen Drucken constant ist, wiewohl verschieden nach der Natur der Flüssigkeit und des Gases. Diese Auffassungsweise des Henry'schen Gesetzes kann in einigen Fällen von Nutzen sein.

Digitized by Google

der Absorption $= \frac{A}{A+a}$, und das unter diesem Druck absorbirte Gasvolum a nähme unter dem Druck $= 1$ das Volum $= \frac{A}{A+a} \cdot a$ ein. Versteht sich, dass die Temperatur immer unverändert bleibe; auch ist hier wie bei allen folgenden Betrachtungen angenommen, dass sich das Volumen der Flüssigkeit durch die Absorption des Gases nicht ändere.

Wir haben hier vorausgesetzt, das zu absorbirende Gas sei ein einfaches. Ist es ein Gasgemenge, auf welches die Flüssigkeit zu wirken hat, so stellt sich die Sache folgendermafsen: Das Gemenge bestehe aus drei Gasen, die für sich unter dem Druck $= 1$ beziehungsweise die Volume A, B, C einnehmen. Das Volum des Gemenges wird also seyn $= A+B+C$, und wenn dieses unter dem Druck $= 1$ steht, werden die einzelnen Gase respective unter dem Drucke: $\frac{A}{A+B+C}$, $\frac{B}{A+B+C}$, $\frac{C}{A+B+C}$ stehen. Es seien nun die Volumenmengen, welche die Flüssigkeit in dem Gefäfse von constantem Rauminhalt von diesen Gasen verschluckt, respective a, b, c. Jedes der Gase nimmt vor der Absorption in dem Gemenge das Volum $A+B+C$ ein. Nach der Absorption erfüllt zwar der unabsorbirte Theil eines jeden Gases noch dasselbe Volum, aber seine Spannkraft ist geschwächt, in demselben Verhältniss, wie wenn eine Ausdehnung stattgefunden hätte, vom Volum $A+B+C$ zu respective dem Volum $A+B+C+a$, $A+B+C+b$, $A+B+C+c$. Die Spannkraft oder der Druck der einzelnen Gase wird also nach der Absorption sein:

$$\frac{A}{A+B+C} \cdot \frac{A+B+C}{A+B+C+a}, \quad \frac{B}{A+B+C} \cdot \frac{A+B+C}{A+B+C+b}, \quad \frac{C}{A+B+C} \cdot \frac{A+B+C}{A+B+C+c}$$

das heifst

$$\frac{A}{A+B+C+a}, \quad \frac{B}{A+B+C+b}, \quad \frac{C}{A+B+C+c}$$

Die Volume a, b, c, welche respective unter diesen Drucken von den drei Gasen absorbirt wurden, werden also unter dem Druck $= 1$, d. h. unter dem Druck der Atmosphäre, verringert auf

$$\frac{A}{A+B+C+a} \cdot a, \quad \frac{B}{A+B+C+b} \cdot b, \quad \frac{C}{A+B+C+c} \cdot c$$

Diese Volume werden demnach respective die drei absorbirten Gasmengen einnehmen, wenn man sie aus der Flüssigkeit entwickelt und einzeln unter den Druck der Atmosphäre versetzt. Es sind keine Versuche vorhanden, woran man den Grad der Richtigkeit dieser Betrachtungen prüfen könnte. Es ist indess leicht zu ersehen, dass sich Versuche dieser Art auch mit einer gewöhnlichen graduirten Absorptionsröhre anstellen lassen, sobald man die Röhre nach geschehener Absorption so weit aus dem Quecksilber zieht, dass das rückständige Gas ein gleiches Volum einnimmt, wie das ursprüngliche vor der Absorption. Die Höhe, bis zu der hiebei der innere Quecksilberspiegel über den äufsern steigt, giebt die Verminderung des Gesammtdrucks des Gemenges, ist also gleich:

$$1 - \left\{ \frac{A}{A+B+C+a} + \frac{B}{A+B+C+b} + \frac{C}{A+B+C+c} \right\}$$

im Fall die Temperatur immer dieselbe ist, und man absieht von der

Digitized by Google

Spannkraft des Dampfs der absorbirenden Flüssigkeit, welche Spannkraft übrigens, in der Länge einer Quecksilbersäule ausgedrückt, dem beobachteten Höhenunterschiede zwischen dem innern und äufsern Quecksilberspiegel hinzugefügt werden muss. — Die zweite Art der Anstellung von Absorptionsversuchen mit abgeschlossenen Gasen ist die unter constantem Druck, d. h. bei denen der Druck des Gases oder, wenn man mit einem Gasgemenge arbeitet, der Gesammtdruck dieses Gemenges vor und nach der Absorption derselbe ist. Dies bewirkt man mit der Absorptionsröhre, wenn man sie nach vollendeter Absorption so weit senkt, dass der innere Quecksilberspiegel wiederum denselben Stand gegen den äufsern Spiegel wie vor der Absorption einnimmt. Arbeitet man mit einem Gasgemenge und analysirt den Rückstand desselben, um die nicht absorbirte Menge von jedem Gase zu bestimmen, so muss natürlich jedes dieser Gase unter demselben Druck gemessen werden, unter dem das Gemenge nach der Absorption, oder, was hier gleich ist, vor derselben stand. Auf diese Weise sind die Versuche von Saussure angestellt, welche bereits S. 30 angeführt wurden, und welche hier mit der Theorie verglichen werden sollen.

Gesetzt, das Gemenge bestehe aus zwei Gasen, die für sich unter dem Drucke der Atmosphäre, den wir immer $= 1$ nehmen, respective die Volume A und B erfüllen. Das Volum des Gemenges ist also $A+B$, und der Druck, welchen in dem Gemenge die beiden Gase vor der Absorption erleiden, wird respective sein: $\frac{A}{A+B}$, $\frac{B}{A+B}$. Beträgt nun der absorbirte Theil der Gase, unter dem Druck $= 1$ gemessen, respective α und β, so ist nach der Absorption das Volum des ersten Gases $A-\alpha$, das des zweiten $B-\beta$ und das des Gemenges $A-\alpha+B-\beta$, jedes dieser Volume unter dem Druck $= 1$ gedacht, und das Volum der absorbirenden Flüssigkeit dabei ebenfalls $= 1$ genommen. Nach der Absorption wird also das eine Gas den Druck $\frac{A-\alpha}{A-\alpha+B-\beta}$ und das andere den Druck $\frac{B-\beta}{A-\alpha+B-\beta}$ erleiden. Um die Theorie mit der Erfahrung zu vergleichen, muss man berechnen, welche Gröfse die bei dem Versuch unter dem Druck $= 1$ gemessenen Volume α und β unter demselben Druck, unter welchem sie absorbirt werden, d. h. unter respective dem Druck $\frac{A-\alpha}{A-\alpha+B-\beta}$ und $\frac{B-\beta}{A-\alpha+B-\beta}$ gehabt haben würden. Diese Gröfsen, welche mit a und b bezeichnet sein mögen und durch die frühere Tafel gegeben sind, finden sich durch die Proportionen:

$$a : \alpha = 1 : \frac{A-\alpha}{A-\alpha+B-\beta}; \quad b : \beta = 1 : \frac{B-\beta}{A-\alpha+B-\beta}$$

woraus man hat:

$$a = \alpha\left(\frac{A-\alpha+B-\beta}{A-\alpha}\right) \text{ und } b = \beta\left(\frac{A-\alpha+B-\beta}{B-\beta}\right)$$

Da A und B, α und β durch die Beobachtung gegeben sind, so lässt sich aus diesen Gleichungen der Werth von a und b leicht berechnen, und dann mit dem für jedes Gas einzeln durch Versuche gefundenen vergleichen.

Der erste der drei Versuche von Saussure, welche auf S. 30 angeführt sind, wurde mit einem Gemenge von Kohlensäure und Wasser-

Digitized by Google

stoffgas angestellt. Für die Kohlensäure war $A = 2{,}17$, $\alpha = 0{,}44$, für das Wasserstoffgas $B = 2{,}17$, $\beta = 0{,}035$. Dies giebt, den obigen Gleichungen zufolge: für die Kohlensäure $a = 0{,}983$, für die des Wasserstoffgases $b = 0{,}0639$. Die directen Versuche, wie man aus der Tafel S. 29 und 30 ersehen kann, geben $a = 1{,}06$, $b = 0{,}046$.

Beim zweiten Versuch war für die Kohlensäure $A = 1{,}95$, $\alpha = 0{,}471$; für das Sauerstoffgas $B = 1{,}95$, $\beta = 0{,}05$. Dies giebt für die Kohlensäure $a = 1{,}076$, für das Sauerstoffgas $b = 0{,}0889$, während nach directem Versuch $b = 0{,}065$ ist.

Beim dritten Versuch ist für die Kohlensäure $A = 178{,}8$ und $\alpha = 0{,}439$, für das Stickgas $B = 178{,}8$ und $\beta = 0{,}033$. Dies giebt für die Kohlensäure $a = 1{,}01$ und für das Stickgas $b = 0{,}05836$, während die unmittelbare Beobachtung für dieses Gas $b = 0{,}042$ gegeben hat.

Man sieht, dass für die Kohlensäure die berechneten Werthe von a ziemlich nahe mit dem Ergebniss des unmittelbaren Versuchs $= 1{,}06$ übereinstimmen, dass aber bei den wenig verschluckbaren Gasen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff die Absorption in dem Gemenge immer gröfser ausfiel, als Saussure sie bei diesen Gasen im isolirten Zustande gefunden hat. Wenn man aber die Kleinheit dieser Absorption bedenkt, und zugleich erwägt, wie viele Fehler bei dem Absorptionsversuche und bei der nachherigen Analyse des Gasrückstandes möglich sind, so ist schwer zu entscheiden, ob diese Versuche, wegen der genannten Abweichungen, gegen die Daltonsche Theorie sprechen. Dalton selbst ist vielmehr der Meinung, dass seine Theorie durch obige Versuche bestätigt werde, aber er berechnet dieselben auf eine Weise, bei der die Abweichungen weniger hervortreten können *). Statt nämlich a und b zu suchen, nimmt er dafür die von Saussure gegebenen Werthe, berechnet nach ihnen α und β durch die Gleichungen:

$$\alpha = a\left(\frac{A-\alpha}{A-\alpha+B-\beta}\right);\quad \beta = b\left(\frac{B-\beta}{A-\alpha+B-\beta}\right),$$

welche die umgekehrten der vorhin aufgestellten sind, und addirt die so gefundenen Werthe von α und β respective zu den beobachteten Gasrückständen $A - \alpha$ und $B - \beta$, wodurch man denn natürlich die zum Versuche angewandten Volume A und B wieder erhalten muss, sobald die Daltonsche Theorie richtig ist. Der Unterschied zwischen den auf diese Weise berechneten und den wirklichen Werthen von A und B ist allerdings nur gering; allein man muss auch erwägen, dass dabei α wie β durch einen Ausdruck bestimmt werden, in dem diese Gröfsen selbst noch enthalten sind, was wohl nicht gebilligt werden kann. Will man α und β theoretisch bestimmen, um ihre Werthe mit den beobachteten zu vergleichen, so muss man für diese Gröfsen Ausdrücke suchen, die nur aus A, B, a und b zusammengesetzt sind. Dahin gelangt man mittelst der obigen Gleichungen durch Elimination. Man findet dadurch:

$$(b-a)\,\alpha^2 + (aA + aB + aa - ab)\,\alpha - aaA = 0$$
$$(a-b)\,\beta^2 + (bA + bB + bb - ab)\,\beta - bbA = 0$$

Gleichungen des zweiten Grades, welche also für α wie für β zwei Werthe geben. Die bisherigen Versuche sind indess wohl nicht genau

*) Thomson's Annals of Philosophy. Vol. VII, p. 213.

Digitized by Google

genug, als dass es sich der Mühe lohnen sollte, α und β nach einer so weitläuftigen Rechnung zu bestimmen. Im Fall $b = a$ wäre, geben übrigens diese Gleichungen:

$$\alpha = a \cdot \frac{A}{A+B}, \quad \beta = a \cdot \frac{B}{A+B}$$

Nach der Daltonschen Theorie lässt sich auch leicht a priori bestimmen, wie grofs die Volumensverringerung eines Gasgemenges in Folge der Absorption unter constantem Druck sein wird, sobald man nur die Absorptionsfähigkeit der einzelnen Gase und ihr Volumen in dem Gemenge vor der Absorption kennt. Es sei vor der Absorption das Volum des einen Gases $= A$, das des andern $= B$, das des Gemenges $= A+B$, jedes dieses Volume unter dem Drucke $= 1$ genommen. Ferner sei das Volum der absorbirenden Flüssigkeit $= 1$, das unter irgend einem Druck von dem ersten Gase absorbirte Volum $= a$ und das von dem zweiten $= b$. Endlich heifse X das Volum des Gasgemenges nach der Absorption, ebenfalls unter dem Drucke Eins. Vor der Absorption füllen beide Gase den Raum $A+B$ aus, das eine unter dem Druck $\frac{A}{A+B}$, das andere unter dem Druck $\frac{B}{A+B}$. Nach der Absorption erfüllt das erstere den Raum $X+a$, das letztere den Raum $X+b$, weil man nämlich sich denken kann, die absorbirten Volume a und b nehmen in der Flüssigkeit denselben Raum ein, welchen eine gleiche Masse respective von jedem Gase nach der Absorption über der Flüssigkeit einnimmt. Die Aenderung der Spannkraft wird also sein bei dem einen Gase $= \frac{A+B}{X+a}$, bei dem andern $\frac{A+B}{X+b}$; nun hatte vor der Absorption das erste Gas die Spannkraft $\frac{A}{A+B}$, das zweite die $\frac{B}{A+B}$ folglich ist nach der Absorption in dem Gemenge die Spannkraft bei dem ersten Gase $\frac{A}{A+B} \cdot \frac{A+B}{X+a} = \frac{A}{X+a}$ und bei dem letzten $\frac{B}{A+B} \cdot \frac{A+B}{X+a} = \frac{B}{X+b}$. Die Summe dieser beiden Spannkräfte soll wieder dem ursprünglichen Drucke Eins gleich seyn; mithin hat man:

$$\frac{A}{X+a} + \frac{B}{X+b} = 1$$

Hieraus findet

$$X^2 - [(A+B) - (a+b)]X - Ab - Ba + ab = 0$$

oder $X =$

$$\tfrac{1}{2}[(A+B-(a+b)] \pm \sqrt{(A+B)^2 + (a-b)^2 + 2(A-B)(b-a)}$$

worin nur der positive Werth von X gilt, weil $\frac{A}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$ der Natur der Sache gemäfs immer beide positiv sind. Ist hiedurch X oder das Volum des Gemenges nach der Absorption unter dem Drucke Eins gefunden, so hat man auch die Werthe der Spannkräfte $\frac{A}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$, so wie auch die Volume, welche die absorbirten Antheile beider Gase unter dem Drucke Eins einnehmen würden, und welche respective sind: $\frac{a.A}{X+a}$ und $\frac{b.B}{X+b}$. Dies sind dieselben Gröfsen, welche früher mit α und β bezeichnet wurden. Im Fall die beiden Gase gleich verschluckbar sind,

Digitized by Google

also $a-b=0$ ist, wird in dem Werth von X die Wurzelgröfse $=A+B$, und der Werth von X selbst $=A+B-a$. Die Werthe von $\frac{a.A}{X+a}$ oder α und $\frac{b.B}{X+b}$ oder β werden dann, wie vorhin, respective: $a.\frac{A}{A+B}$ und $a.\frac{B}{A+B}$.

Es verdient hier noch bemerkt zu werden, wiewohl es sich bei einigem Nachdenken und besser noch aus der aufmerksamen Betrachtung der Formeln von selbst ergiebt, dass die Absorption gemengter Gase in einem abgeschlossenen Raum nicht von dem Verhältniss ihrer Menge zu einander, sondern von dem Verhältniss der Menge eines jeden zu der Menge der Flüssigkeit abhängt. Sowohl die relative als absolute Menge des von jedem Gase Absorbirten wird geändert, wenn man das Volum des Gemenges zu dem der Flüssigkeit ändert. So z. B. wird die Kohlensäure, wenn sie auch immer zu gleichen Raumtheilen mit Stickgas gemengt ist, in gröfserer Menge aufgenommen, wenn man zwei Volume des Gemenges, als wenn man ein Volum desselben mit einem Volume der Flüssigkeit schüttelt.

Bisher war nur von der gleichzeitigen Absorption zweier oder mehrer Gase die Rede, man kann aber auch, wie schon erwähnt, die Flüssigkeit erst mit einem Gase sättigen und darauf in das andere Gas versetzen. Dann findet ein Austausch statt. Das bereits absorbirte Gas, indem es, nach Daltons Ansicht, keinen Druck von dem anderen Gase erleidet, wird, wie in einem leeren Raum, aus der Flüssigkeit entweichen, bis der rückständige Theil der Spannkraft des entwichenen Theils entspricht; das andere Gas dagegen wird von der Flüssigkeit, wie wenn sie gasleer wäre, nach den vorhin entwickelten Gesetzen aufgenommen. Um genau zu bestimmen, wie viel von dem einen Gase entweicht und wie viel von dem andern absorbirt wird, muss man auch hier die beiden Fälle des constanten Volums und des constanten Drucks unterscheiden.

Der erste Fall würde sich verwirklichen, wenn man in die über der Wanne mit Quecksilber gefüllte Absorptionsröhre erst das zu absorbirende Gasvolum brächte, dann die unter einem gewissen Druck mit dem andern Gase gesättigte Flüssigkeit hinzufügte, und nun die Röhre so weit höbe oder senkte, bis das nach der Absorption zurückbleibende Gasgemenge denselben Raum wie das anfänglich hineingebrachte Gas einnähme. Der Stand des Quecksilberspiegels in und neben der Röhre, verglichen mit dem vor der Einführung der Flüssigkeit, würde zugleich die in Folge des Austausches eingetretenen Aenderungen der Spannkraft zu erkennen geben, sobald man von der zuletzt beobachteten Niveaudifferenz diejenige abzöge, welche von der Spannkraft des aus der Flüssigkeit entwickelten Dampfes herrührte.

Es sei nun das Volum der mit dem einen Gase gesättigten Flüssigkeit $=1$ und das von ihr absorbirte Gasvolum $=a$. Der Einfachheit wegen werde angenommen, die Absorption sei unter dem Druck der Atmosphäre, d. h. unter dem Druck $=1$, geschehen. Ferner sei das Volum des zu absorbirenden Gases, das ebenfalls unter dem Drucke Eins stehen mag, $=B$, und der Theil von ihm, der unter irgend einem Druck von der Flüssigkeit absorbirt wird, heifse b. Nun denke man sich, das absorbirte Gasvolum a nehme in der Flüssigkeit denselben Raum ein, welchen es vorhin unter dem Drucke Eins eingenommen hat. Jetzt

Digitized by Google

soll es auch den Raum B des zweiten Gases erfüllen; es muss sich also in dem Verhältniss $a : B + a$ ausdehnen. Dadurch wird seine Spannkraft, die ursprünglich dem Drucke Eins gleich war, auf $\frac{a}{B+a}$ herabkommen. Was die Flüssigkeit von diesem Gase behält, nimmt zwar unter dem Druck $\frac{a}{B+a}$ auch noch das Volum a ein; aber unter den Druck Eins versetzt füllt es nur den Raum $a . \frac{a}{B+a}$. Das entwichene Gasvolum würde also, unter dem Drucke Eins, den Raum $a - a . \frac{a}{B+a}$ d. h. $a . \frac{B}{B+a}$ einnehmen. Von dem andern Gase absorbirt die Flüssigkeit das Volum b, und dadurch wird die Spannkraft der rückständigen Menge dieses Gases geschwächt. Denkt man sich das absorbirte Volum b in der Flüssigkeit denselben Raum einnehmend, welchen es ohne die Flüssigkeit unter diesem geschwächten Druck einnehmen würde, so ist klar, dass durch die Absorption das Volum B sich zu dem $B + b$ vergrößern, und die Spannkraft dieses Gases von 1 auf $\frac{B}{B+b}$ verringern muss. Das absorbirte Volum b, unter dem Druck Eins gemessen, wird also nur den Raum $b . \frac{B}{B+a}$ einnehmen. Da nun ferner der entwichene Theil des ersten Gases die Spannkraft $\frac{a}{B+a}$, und der Rückstand des neu absorbirten Gases die Spannkraft $\frac{B}{B+b}$ besitzt, so hat das Gemeng von beiden, welches nach vollendetem Austausch den unveränderlichen Raum B über der Flüssigkeit ausfüllt, die Spannkraft:

$$\frac{a}{B+a} + \frac{B}{B+b}$$

welche, wie man sieht, nur dann gleich Eins, d. h. gleich der anfänglichen Spannkraft des Gasvolums B sein kann, wenn $a = b$ ist, oder beide Gase gleich absorptionsfähig sind. Ist z. B. die Flüssigkeit unter dem Drucke Eins mit Kohlensäure gesättigt, und wird darauf in Stickgas von der Spannkraft Eins gebracht, so hat man $a = 1{,}06$ und $b = 0{,}042$; ist ferner das Volum der Flüssigkeit, welche Wasser sein mag, $= 1$, und das des Stickgases $= 3$, so besitzt nach vollendetem Austausch das über dem Wasser gebildete Gemeng von Kohlensäure und Stickgas die Spannkraft:

$$\frac{1{,}06}{3+1{,}06} + \frac{3}{3+0{,}042} = 0{,}261 + 0{,}986 = 1{,}247.$$

welche also die ursprüngliche des Stickgases um 0,247 übertrifft.

Der zweite Fall, nämlich der, wo das nach dem Austausch über der Flüssigkeit befindliche Gasgemenge unter demselben Druck wie ursprünglich das neu zu absorbirende Gas stehen soll, ist nothwendig mit einer Volumensänderung verknüpft. Es heifse das Volum des nach dem Austausch entstandenen Gasgemenges, unter dem constanten Druck Eins genommen, X, und die Gröfsen a, B, b mögen dieselbe Bedeutung haben, wie vorhin. Die Wirkung der partiellen Entweichung des Gasvolums a ist gleich einer Ausdehnung in dem Verhältniss $a : a + X$; die Spannkraft des entwichenen Theils dieses Gases ist also $\frac{a}{a+X}$; die Spannkraft des andern Gases ist aus denselben Gründen, welche in den vorherge-

Digitized by Google

henden Beispielen erläutert wurden, nach dem Austausch $= \frac{B}{X+b}$. Die Summe beider Spannkräfte soll wieder dem ursprünglichen Drucke Eins gleich sein; folglich hat man:

$$\frac{a}{X+a} + \frac{B}{X+b} = 1$$

und hieraus X oder das Volum des nach dem Austausche über der Flüssigkeit befindlichen Gasgemenges unter dem Drucke Eins:

$$\tfrac{1}{2}[B-b \pm \sqrt{4aB-(B-b)^2}]$$

wo wiederum nur der Werth von X gilt, welcher die Spannkräfte $\frac{a}{X+a}$ und $\frac{B}{X+b}$ positiv macht.

Bei allen bisherigen Betrachtungen ist übrigens, was nicht übersehen werden muss, der Einfachheit wegen die Annahme gemacht, dass das Volum der Flüssigkeit durch die Absorption der Gase nicht geändert werde. In wie weit diese Annahme zulässig sei, wird man weiterhin ersehen.

Noch bleibt ein Fall von Absorption zu betrachten übrig, der beachtet zu werden verdient, weil er geeignet ist, über die Richtigkeit der Daltonschen Theorie zu entscheiden. Es ist nämlich der, wo man die Flüssigkeit, z. B. Wasser, in einem unausdehnbar verschlossenen Gefäfse mit einem Gase, z. B. mit Sauerstoffgas, sättigt, und darauf, ohne den unabsorbirten Theil dieses Gases fortzuschaffen, ein anderes Gas, z. B. Kohlensäure, durch eine Compressionspumpe in das Gefäfs einzwängt. Nach Daltons Ansicht wird dadurch der Druck auf das Sauerstoffgas, den absorbirten wie den unabsorbirten Theil desselben, nicht verändert; auch übt, nach ihm, die Kohlensäure keinen sonstigen Einfluss auf die Absorption dieses Gases aus, sondern wird gemäfs dem Henry'schen Gesetze verschluckt, wie wenn sie allein, ohne das Sauerstoffgas, zugegen wäre. Wenn die Daltonsche Theorie richtig ist, darf also beim Einpumpen der Kohlensäure weder Sauerstoffgas aus der Flüssigkeit entweichen, noch mehr desselben von ihr aufgenommen werden *). Nun aber führt Pictet als eine in Genf bei Bereitung von Sauerwasser gemachte Erfahrung an, dass die ersten Portionen Kohlensäure, welche man in das Wasser pumpe, die in demselben befindliche Luft austrieben, weshalb man denn, bevor man dem Wasser mehr Kohlensäure zuführe, nach dem ersten Einpumpen das über dem Wasser in dem Gefäfs vorhandene Gas entweichen lasse **). Ist die Beobachtung richtig, so würde sie allerdings gegen Dalton sprechen.

Wir haben die Daltonsche Theorie hier ausführlich entwickelt, weil sie nicht selten missverstanden und als unhaltbar bezeichnet worden ist in Fällen, wo sie wirklich von den Thatsachen bestätigt wird. Man muss überdies nicht vergessen, dass diese Theorie höchstens nur für alle diejenigen Gase gültig sein kann, für welche sich das Henry'sche Gesetz bewährt, und dass bei ihr, wie auch schon mehrmals erwähnt, von aller

*) So wenig, wie sich, nach derselben Theorie, Wasserdampf aus feuchter Luft niederschlagen darf, wenn zu ihr trockne Luft eingepumpt wird.

**) Gilberts Annalen. Bd. XXVIII, S. 414.

Digitized by Google

Temperaturveränderung abgesehen ist. Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so werden wir diesen in dem folgenden Abschnitt beleuchten.

Bemerkt muss auch werden, dass Dalton mit der obigen Theorie noch einen andern Satz verknüpft, der sich aber in der Erfahrung nicht als richtig erwiesen hat. Gestützt auf seine mechanische Vorstellung von der Absorption, nimmt er nämlich an, die absorbirten Volume der verschiedenen Gase würden sich zu dem Volum der absorbirenden Flüssigkeit verhalten, entweder wie 1 : 1, oder $1/8$: 1, oder wie $1/27$: 1, oder $1/64$: 1, d. h. wie Glieder aus der Reihe: . . . 4^3, 3^3, 2^3, 1, $(1/2)^3$, $(1/3)^3$, $(1/4)^3$, . . . zu Eins. Es bedarf nur eines Blicks auf die Tafel S. 29, um um zu sehen, dass einzelne Gase sehr bedeutend von diesem Satze abweichen. Die Unrichtigkeit dieses Satzes hat aber auf den übrigen Theil der Theorie keinen Einfluss.

4) Einfluss der Temperatur. Wie die Temperatur bei Flüssigkeiten auf die Absorption der Gase einwirkt, ist noch nicht nach allen Seiten hin gehörig ermittelt. Dalton füllte eine unten verschlossene Glasröhre zur Hälfte mit lufthaltigem Wasser, schmolz sie darauf oben zu, und tauchte sie nun abwechselnd in eiskaltes und in siedendheifses Wasser. Nie sah er dabei Luft aus dem Wasser entweichen, weder bei der Erwärmung noch bei der Erkältung, und so schloss er, die Temperatur an sich habe keinen Einfluss auf die Absorption. Klar ist, dass hier die nicht absorbirte Luft bei der Erwärmung an Spannkraft gewinnen, bei der Erkältung an derselben verlieren, folglich auf das Wasser und die darin enthaltene Luft im ersten Fall einen wachsenden, im letztern einen abnehmenden Druck ausüben musste. Daltons sinnreicher Versuch sagt also nur so viel, dass der Betrag der Absorption durch eine Temperaturveränderung nicht geändert wird, wenn der Druck auf das absorbirte Gas in demselben Verhältniss zu oder abnimmt, wie die Spannkraft dieses Gases, falls es sich in einem abgeschlossenen, nicht ausdehnbaren Gefäfse befunden hätte, bei gleicher Temperaturveränderung zu- oder abgenommen haben würde. Genau genommen ist hier die Zunahme des Drucks bei der Erwärmung etwas gröfser und die Abnahme desselben bei der Erkältung etwas geringer, als eben angegeben wurde, weil das Volumen des unverschluckten Gases nicht ganz unverändert bleibt, sondern, wegen des Uebergewichts der Ausdehnung des Wassers über die des Glases, bei steigender Temperatur verringert, bei sinkender vergröfsert wird, und zwar in desto stärkerem Verhältniss, je höher die Temperatur, je gröfser deren Veränderung und je beträchtlicher das Volum des Wassers gegen das des nicht absorbirten Gases ist. Da indess die Volumänderungen des Wassers und des Glases nur gering sind, sie noch dazu einander entgegenwirken, so kann man von ihnen absehen, und ohne merklichen Fehler annehmen, dass die Spannkraft der nicht absorbirten Luft bei dem obigen Versuche wächst und abnimmt, wie in einem Gefäfse von unveränderlicher Gröfse. Es lässt sich dann mit einiger Wahrscheinlichkeit aus dem Dalton'schen Versuche folgern, dass die Gewichtsmenge, in welcher die minder verschluckbaren Gase unter einem und demselben Druck von einer bestimmten Gewichtsmenge einer Flüssigkeit absorbirt werden, mit steigender Temperatur ab- und mit sinkender zunimmt, und zwar gleichförmig, in gleichem Verhältniss, wie unter denselben Umständen die Dich-

Digitized by Google

tigkeit der Gase vermindert oder vergröfsert wird, oder mit andern Worten, dass das Volum, welches ein und dieselbe Gewichtsmenge einer Flüssigkeit unter constantem Druck von solchen Gasen aufnimmt, bei allen Temperaturen gleich ist. 1000 Gewichtstheile (nicht Raumtheile) Wasser, welche bei 0° C. und 0,76 Meter Barometerstand 13,75 Gewichtstheile von einem solchen Gase aufnähmen, würden hiernach bei 100° C. und unter demselben Druck nur 10,00 Gewichtstheile desselben absorbiren; das Volum der 10 Gewichtstheile bei 100° C. ist aber gleich dem Volum der 13,75 Gewichtstheile bei 0° C.; das absorbirte Gasvolum würde also an sich seine Gröfse nicht ändern, nur in seinem Verhältniss zum Volum der Flüssigkeit, welches durch die Temperatur verändert wird.

Genaue Versuche, nach welchen man den eben genannten Satz prüfen könnte, sind nicht vorhanden. Zwar hat Henry einige dergleichen angestellt, allein sie sind so mangelhaft, dass sie hier nichts entscheiden können. Wir wollen hier nur bemerken, dass Henry eine viel stärkere Verminderung der Absorption mit Zunahme der Temperatur fand, als obiger Satz zulässt. 100 Maafs Wasser, die bei 12°,8 C. 108 Maafse kohlensaures Gas absorbirt hatten, verschluckten bei 43°,4 C. nur 60 Maafs, wenn 200 Maafs Gas angewandt waren, und gar nur 45, wenn er 100 Maafs Gas mit dem Wasser in Berührung gesetzt hatte. Diese ungleiche Absorption nach Maafsgabe der Menge des mit dem Wasser in Berührung gebrachten Gases zieht sich durch die ganze Versuchsreihe hindurch, und lässt schon vorweg vermuthen, dass die Kohlensäure oder das Wasser nicht luftfrei waren, denn nach Daltons Theorie hat bei einem einzigen Gase die Gröfse des Rückstandes keinen Einfluss, sobald der Druck auf diesen Gasrückstand nur constant bleibt. Wirklich giebt auch Henry an, dass sein Gas oder Wasser lufthaltig war, und zwar, wie es scheint, bei jedem Versuche in einem andern Verhältniss, allein die Menge dieser beigemischten Luft ermittelte er nur bei zwei Versuchen, bei denen eine gleiche Temperatur herrschte; die bei ungleichen Temperaturen angestellten Versuche, bei denen gerade diese Bestimmung nöthig gewesen wäre, sind daher nicht zu berichtigen, folglich ohne allen Werth. Ferner scheint zwar Henry durch Regulirung der seitwärts mit dem Absorptionsgefäfs verbundenen Quecksilbersäule den Druck auf den Gasrückstand constant erhalten zu haben; allein es muss dabei erwägt werden, dass die Höhe der Quecksilbersäule in dem Seitenrohr nicht unmittelbar den Druck angab, welchen die Kohlensäure in dem Gasrückstand erlitt. Auf das Quecksilber wirkte, abgesehen von der beigemengten Luft, auch noch die Spannkraft des Wasserdampfs, welche bei der Temperatur 43°,4 C. etwa $^1/_{15}$ des Drucks der Atmosphäre beträgt. Wenn also die Höhe der Quecksilbersäule, nach Reduction auf 0° C., 0,76 Meter betrug, so erlitt die Kohlensäure, abgesehen von der ihr beigemengten Luft, nur $^{14}/_{15}$ dieses Drucks, oder den Druck von etwa 0,708 Metern. Auf letzteren Druck kommt es aber allein an, wenn man durch solche Versuche den Daltonschen Satz prüfen will. Die Henry'schen Versuche würden übrigens Einiges von ihrer Abweichung verlieren, wenn die 60 oder 45 Volume Kohlensäure, welche das Wasser bei 43°,4 absorbirte, nicht bei dieser Temperatur, sondern bei 20°,8, der ursprünglichen Temperatur, gemessen worden sein sollten. Es ist darüber in dem Henry'schen Aufsatz (Gilb. Annal., Bd. 20, S. 147) nichts gesagt.

Digitized by Google

Sieden der Flüssigkeit. Der aus dem Daltonschen Versuche abgeleitete Satz gilt begreiflicherweise nur für Versuche mit abgesperrten Gefäfsen, in denen der Druck auf den Gasrückstand durch Regulirung der Sperrflüssigkeit constant erhalten wird. Oeffnet man ein solches Gefäfs, so wird der unverschluckte Theil des Gases, auch wenn der innere Druck nicht gröfser war als der äufsere der Atmosphäre, sich in die freie Luft verbreiten, und der absorbirte Theil wird ihm nach und nach darin folgen. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird diese Entweichung geschehen, bis sie endlich, wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, ihr Maximum erreicht. Macht das absorbirte Gas keinen Bestandtheil der atmosphärischen Luft aus, so ist leicht einzusehen, dass es nach Daltons Ansicht beim Siedpunct, wie überhaupt, nur langsamer, bei jeder Temperatur vollständig aus der Flüssigkeit entweichen muss, weil es eben in einem offenen Gefäfse gar keinen Druck erleidet. Ist das absorbirte Gas aber eins von denen, die schon in der Atmosphäre enthalten sind, oder ist es geradezu die atmosphärische Luft, so scheint es, als müsste nach dieser Theorie auch beim Sieden der Flüssigkeit ein bedeutender Theil des Absorbirten darin zurckbleiben, z. B. im lufthaltigen Wasser etwa $^3/_{11}$ der Luft, die dasselbe bei 0° C. absorbirt hatte. Allein Dalton erwiedert dagegen, und wie es scheint mit Recht, dass beim Sieden der obere Theil des Gefäfses ganz mit dem Dampf der Flüssigkeit, z. B. mit Wasserdampf, erfüllt sei, welcher für die gemeine Luft, so gut wie für jedes andere Gas, als leerer Raum wirke, zumal er durch seine stete Erneuerung das in ihn eingedrungene Gas unaufhörlich fortführe.

Das Sieden wirkt also auf eine mit Gas beladene Flüssigkeit wie das Auspumpen unter der Glocke der Luftpumpe, nur stärker als letzteres Mittel. Allein auch das Sieden muss sehr lange fortgesetzt werden, wenn man dadurch die letzte Spur des Gases austreiben will; ja einige Physiker, z. B. Priestley, Pearson und, wie schon S. 27 bemerkt, selbst Saussure behaupten, man könne nicht einmal die wenig verschluckbare atmosphärische Luft auf diese Weise vollständig aus dem Wasser entfernen. Hiernach scheint es, dass, wenn der gröfste Theil eines solchen Gases durch Sieden oder Auspumpen verjagt worden ist, der rückständige Theil mit der Flüssigkeit als Ganzes verdampfe, wie es ganz entschieden bei den reichlich verschluckbaren Gasen der Fall ist. Es ist indess noch nicht versucht, ob sich nicht solche Gase, wie Luft, Kohlensäure u. s. w., vollständig austreiben lassen, wenn man während des Siedens einen unlöslichen Körper von eckiger oder spitzer Gestalt, z. B. einen feinen, knäulförmig aufgerollten Platindraht, in die Flüssigkeit bringt, wodurch sonst das Sieden und jede Gasentwicklung befördert wird. Dalton empfiehlt übrigens als Mittel, das Wasser vollständig von gemeiner Luft zu befreien, die Hineintreibung von Wasserstoffgas in dasselbe, wodurch man es freilich beladen mit diesem Gase erhält.

Das bisher Gesagte bezog sich auf die Gase, welche, wie die gemeine Luft und die Kohlensäure, nur in geringer Menge von Wasser und andern indifferenten Flüssigkeiten aufgenommen werden. Was die reichlicher verschluckbaren Gase betrifft, so verhalten sie sich zwar hinsichtlich des Einflusses, den die Temperatur auf ihre Absorption ausübt, im Allgemeinen eben so; doch treten noch einige Umstände hinzu oder deutlicher auf, welche eine besondere Betrachtung, und mehr noch eine fernere gründliche Untersuchung verdienen.

Digitized by Google

Vom Ammoniakgase weifs man, dass es in der Wärme bedeutend weniger als in der Kälte vom Wasser verschluckt wird, und nach Thomsons Angabe soll es sich schon durch eine anhaltende Erwärmung von 55° C. vollständig aus dem Wasser entfernen lassen. Damit im Zusammenhange steht auch, dass eine wässerige Auflösung des Ammoniakgases in dem Maafse bei höherer Temperatur siedet, als der Gasgehalt geringer ist. Dalton hat über den Siedpunct und den zugehörigen Gasgehalt einer solchen Lösung (letzteren ausgedrückt in Gewichtsprocenten der Lösung) folgende Tafel gegeben:

Ammoniakgehalt	Siedpunct	Ammoniakgehalt	Siedpunct	Ammoniakgehalt	Siedpunct
35,3	— 4° C.	22,2	+ 30° C.	10,5	+ 63° C.
32,6	+ 3,5	19,8	37	8,3	70
29,9	10	17,4	44	6,2	79
27,3	17	15,1	50	4,1	87
24,7	23	12,8	57	2,0	92

Die Siedpuncte sind unter dem gewöhnlichen Luftdruck beobachtet; wie sich dieselben und die zugehörigen Gasgehalte mit dem Luftdruck ändern, ist noch nicht untersucht, doch lässt sich schon aus diesen Angaben schliefsen, dass eine bei irgend einer Temperatur gesättigte Ammoniaklösung, wenn sie unter demselben Luftdruck stärker erwärmt wird, Gas verliert.

Anders verhält es sich mit dem Chlorwasserstoffgase. Unter allen Lösungen dieses Gases in Wasser besitzt diejenige, welche 19 Gewichtsprocente Gas enthält, den höchsten Siedpunct, nämlich 110° C., und dieser bleibt bei fortgesetztem Sieden unverändert, indem die Flüssigkeit als Ganzes verdampft. Ist der Gasgehalt gröfser oder geringer, so kommt die Flüssigkeit nicht nur bei einer niederen Temperatur zum Sieden, sondern diese Temperatur steigt auch, wenn man das Sieden unterhält, allmälig wieder auf jenen festen Punct von 110° C., indem der davongehende Dampf im ersten Fall reicher und im letzten ärmer an Chlorwasserstoffgas ist, als die zurückbleibende Flüssigkeit. Dalton, der diese interessante Erscheinung zuerst näher untersucht, hat darüber eine Tafel gegeben, die wir, weil sie einen lehrreichen Ueberblick gewährt, hier mittheilen wollen, wiewohl sie hinsichtlich des höchsten Siedpuncts von dem oben angeführten abweicht, und auch sonst in dem Gasgehalt nicht ganz richtig seyn dürfte. Der Gasgehalt ist in Gewichtsprocenten der Lösung angegeben.

Chlorwasserstoffgehalt	Siedpunct	Chlorwasserstoffgehalt	Siedpunct	Chlorwasserstoffgehalt	Siedpunct
34,1	+ 49° C.	23,3	+ 103° C.	11,2	+ 107° C.
31,2	65	21,8	105	8,65	105
28,8	76	20,6	109	6,94	104
26,6	87	16,1	111	3,53	102
24,9	100	13,2	109	1,81	101

Man sieht hieraus, dass jedem Siedpunct, der zwischen 100° C (dem Siedpuncte des reinen Wassers) und 111° C. liegt, zwei verschiedene Gasgehalte der Lösung entsprechen. Da nun der Siedpunct einer Flüssigkeit diejenige Temperatur ist, bei welcher die Spannkraft ihres Dampfs dem Druck der Atmosphäre das Gleichgewicht hält, so wird es

Digitized by Google

also immer zwei wässerige Chlorwasserstofflösungen geben, innerhalb einer gewissen Gränze die eine mit mehr, die andere mit weniger als 16,1 Gewichtsprocenten Gas beladen, welche, wenn sie in einer durch Quecksilber abgesperrten Röhre bis zu einer zwischen 100 und 111° C. liegenden Temperatur erhitzt werden, einen Dampf liefern, dessen Spannkraft die eben genannte Gröfse besitzt. Beide Lösungen sind für die stattfindende Temperatur und unter dem Druck der Atmosphäre für mit Gas gesättigt zu halten. Gesetzt, die Temperatur sei 105°, die stärkere Lösung enthalte 21,8 und die schwächere 8,65 Procent Gas. Leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas in die schwächere Lösung, so wird dasselbe zwar absorbirt, aber zugleich wird die Spannkraft des über der Flüssigkeit stehenden Dampfs geschwächt, wie dies daraus erhellt, dass eine mit 11,2 Proc. Gas beladene Lösung erst bei 107° einen Dampf giebt, dessen Spannkraft dem Druck der Atmosphäre gleich ist. Andererseits nimmt zwar auch die stärkere Lösung noch Gas auf, allein damit wächst auch die Spannkraft ihres Dampfs, denn wenn der Gasgehalt z. B. bis auf 23,2 Proc. gesteigert worden, kommt diese Spannkraft schon bei 103° C. mit dem atmosphärischen Druck ins Gleichgewicht. Da man nun überhaupt eine absorbirende Flüssigkeit für gesättigt ansieht, wenn sie mit so viel Gas beladen ist, als sie unter einem gewissen Druck und bei einer gewissen Temperatur aufnimmt, so kann man sagen, dass das Wasser unter dem Druck der Atmosphäre und bei Temperaturen zwischen 100 und 110° C. zwei Sättigungspunkte für das Chlorwasserstoffgas habe.

Die Erscheinung, dass eine Chlorwasserstofflösung, welche 19 Gewichtsprocente Gas enthält, von diesem beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck nichts verliert, sondern als Ganzes davon geht, zeigt klar, dass es nicht blofs der äufsere Druck sei, welcher das Gas in der Flüssigkeit zurückhält. Welche Umstände aber eigentlich diese Beständigkeit des Bestandtheilsverhältnisses bewirken, lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen. Für eine chemische Verbindung kann man die oben genannte Lösung schwerlich ansehen, denn Gas und Wasser stehen bei ihr in dem Gewichtsverhältnisse von 1 Atom zu 17,25 Atomen, welches für eine chemische Verbindung doch sehr unwahrscheinlich wäre. Ueberdies muss sich jener höchste und feste Siedpunct von 110° C. offenbar mit der Gröfse des auf der siedenden Flüssigkeit lastenden Luftdrucks ändern *), und es ist noch nicht untersucht, ob sich nicht mit einer Aenderung des Siedpuncts auch der Gasgehalt von 19 Procent ändere, wie es gewiss der Fall ist mit der Gröfse des Temperaturintervalls, innerhalb dessen die Chlorwasserstofflösungen zwei Sättigungspunkte besitzen. Endlich weifs man auch noch nicht, ob die Lösung mit 19 Procenten Gas bei langsamem Verdampfen und unter gewöhnlichem Luftdruck ihren Gasgehalt behält oder nicht. In Ermanglung aller dieser Angaben ist auch noch nicht an eine Erklärung dieser Erscheinungen zu denken. Uebrigens sind sie kein ausschliefsliches Eigenthum der Chlorwasserstofflösungen,

*) Die von Dalton bestimmten Siedpuncte beziehen sich, wie immer dergleichen Angaben englischer Physiker, auf den Barometerstand von 30 Zoll engl. Maafs. — Der vorhin angegebene Werth des höchsten Siedpuncts 110° C., der, nebst dem zugehörigen Gasgehalt von 19 Proc., für richtiger als Daltons Bestimmung zu halten ist, gilt für den Barometerstand 0,76 Meter. Er ist von Mitscherlich bestimmt.

Digitized by Google

sondern finden sich auch bei andern gemischten Flüssigkeiten, namentlich bei der wasserhaltigen Salpetersäure und beim wasserhaltigen Alkohol.

Bei der wasserhaltigen Salpetersäure ist die Erscheinung ganz analog wie bei der Chlorwasserstofflösung. Eine Salpetersäure von gewisser Concentration, nach Mitscherlich diejenige, welche 60 Gewichtsprocente trockner Säure enthält, hat den höchsten Siedpunct, nämlich 123° C. (bei einem Barometerstand von etwa 0,76 Meter); alle übrigen Gemische von Salpetersäure und Wasser kommen bei einer niederen Temperatur zum Sieden, und nehmen, wenn man dasselbe unterhält, allmälig jene höchste und feste Temperatur wieder an, wobei die stärkeren an Säure, die schwächeren an Wasser verlieren. Zur Uebersicht über die ganze Erscheinung stehe hier die folgende, früher von Dalton gegebene, Tafel, wenn gleich auch sie nicht als ganz richtig betrachtet werden darf.

Säureprocente	Siedpunct	Säureprocente	Siedpunct	Säureprocente	Siedpunct
82,7	+ 38°C.?	44,3	+117°C.	21,0	+105°C.
72,5	80 ?	37,4	113	19,3	104,5
68,0	99	32,3	111	17,8	104
58,4	115	28,5	109	16,6	104
54,4	120	25,4	108		
51,2	119	23,0	106		

Beim Weingeiste ist die Erscheinung in so fern verschieden, als es hier keinen höchsten, sondern einen tiefsten Siedpunct giebt; auch ist das Temperaturintervall, innerhalb dessen ein und derselbe Siedpunct zwei verschiedenen Gemischen von Alkohol und Wasser entspricht, sehr beschränkt. Diese merkwürdige Eigenschaft des Weingeistes ist von Sömmering entdeckt und von v. Yelin näher untersucht. Letzterer hat darüber folgende Tafel gegeben:

Alkoholprocente	Siedpunct	Alkoholprocente	Siedpunct
100	75°,78 C.	96	75°,68 C.
99	75°,65	95	75°,74
98	75°,60	94	75°,73
97	75°,60		

Das angewandte Thermometer war nach Reaumur'scher Skale, von 55° bis 80°, getheilt, und jeder Grad einen halben Zoll lang. Das Barometer stand während der Versuche auf 26 Zoll 7,19 Linien Par. Maafs, auf 0° reducirt. Der absolute oder 100procentige Alkohol hatte bei 20° C. das specifische Gewicht 0,791. Das Sieden wurde in einem Silbertiegel vorgenommen.

Aus diesen Angaben geht hervor, dass, wenn man unter dem angezeigten Druck Wasserdampf von Alkohol absorbiren liefse, man bei jeder Temperatur zwischen 75°,78 und 75°,60 C. zwei Sättigungspuncte (in der früher gegebenen Bedeutung genommen) finden würde. Ferner erhellt, dass Alkohol von 97½ Procent flüchtiger ist als absoluter, und dies ist auch der Grund, weshalb man, wie Sömmering zuerst gefunden, bei Rectificationen von Weingeist, der weniger als 2½ Procent Wasser enthält, anfangs nicht absoluten, sondern nur 97½procentigen

Digitized by Google

Alkohol bekommt. Man sollte hienach vermuthen, dass auch schwacher Weingeist, nach wiederholten Destillationen, ein Destillat von 97½ Procenten Alkohol liefern werde; dies scheint aber nicht der Fall zu seyn. Nach Sömmering enthält die zuerst übergehende Portion beim 12procentigen Weingeist 26, beim 28procentigen 64, beim 40procentigen 67, beim 55procentigen 74, beim 70procentigen 80, beim 82procentigen 86 und beim 89procentigen 90 Procent Alkohol. Man sieht, das Destillat kommt in seinem Alkoholgehalte dem der Destillation unterworfenen Weingeist desto näher, je stärker dieser ist. Wahrscheinlichkeit hätte es also, dass diese Annäherung bis zu dem 97½procentigen Weingeist fortginge, und dass also erst dieser Weingeist einen im Fortgange des Siedens unveränderlichen Siedpunct besäfse; allein Sömmering hat gefunden, und damit stimmen auch die Beobachtungen anderer Physiker überein, dass der Weingeist, durch Rectificationen für sich, nicht weiter als bis zu dem Gehalt von 90 Volumenprocenten Alkohol entwässert werden könne, woraus man schliefsen muss, dass schon ein solcher Weingeist einen festen Siedpunct besitzt. Ob dieser höher oder tiefer liege, als der des 97½procentigen Alkohols, lässt sich aus den bisherigen Bestimmungen (denen von v. Yelin und Gröning) nicht mit Sicherheit entnehmen, da dieselben nicht unter gleichem Druck angestellt sind, und weil es an genauen Angaben über die Spannkraft der Dämpfe des 97½ oder 90procentigen Alkohols fehlt, auch nicht auf einander zurückgeführt werden können. Wünschenswerth wäre es daher, dass beide Siedpuncte genau ermittelt würden.

Die Unveränderlichkeit, welche der 90procentige Alkohol beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck sowohl in seiner Temperatur als in seinem Alkoholgehalt darbietet, könnte die Meinung veranlassen, dass derselbe eine chemische Verbindung sei, zumal das Verhältniss von 90 Volumen absoluten Alkohols von 0,7939 specif. Gewicht zu 10 Vol. Wasser ungefähr mit einer Zusammensetzung von 4 Atomen Alkohol und 3 Atomen Wasser übereinkommt; allein dagegen sprechen andere Erfahrungen. So hat Graham gefunden, dass, wenn man Alkohol von 0,825 specif. Gewicht bei 60° F. (also etwa 92procentigen) in einem flachen Gefäfse über der dreifachen Gewichtsmenge Aetzkalk unter die Glocke der Luftpumpe bringt und, nachdem man die Luft bis zum eben anfangenden Sieden des Alkohols verdünnt hat, fünf bis sechs Tage ruhig stehen lässt, er nach Verlauf dieser Zeit nur noch das specifische Gewicht 0,796 besitzt, also fast oder ganz absoluten Alkohol darstellt *). Offenbar beruht die Entwässerung des Weingeistes hier darauf, dass der Aetzkalk den Wasserdampf aus dem Weingeistdampf absorbirt, und dass fortwährend neuer Wasserdampf aus dem flüssigen Weingeist aufsteigt **). Die Absorption, welche der Aetzkalk ausübt, könnte man wohl durch eine chemische Einwirkung desselben auf den Weingeistdampf erklären, aber

*) Letzteres ist die Meinung von Graham, welcher behauptet, auch durch die gewöhnliche Rectification über Chlorcalcium lasse sich das specifische Gewicht nicht weiter als bis 0,796 (bei 60° F.) treiben, falls der Alkohol keinen Aether enthalte. Er sagt indess nicht, bei welcher Temperatur das specifische Gewicht des Wassers zur Einheit genommen ist.

**) Nimmt man in eben angeführtem Versuch statt des Aetzkalks Chlorcalcium, wie Pajot-Decharmer früher gethan, so geht die Rectification nicht bis zur vollständigen Entwässerung, weil dieser Körper den Alkoholdampf mit wenig schwächerer Begierde als den Wasserdampf anzieht.

Digitized by Google

das erneute Aufsteigen des Wasserdampfs aus dem flüssigen Weingeist lässt sicher diese Erklärung nicht zu. Einen noch triftigeren Grund dafür bietet die merkwürdige, zuerst von Sömmering entdeckte Erscheinung dar, dass Weingeist in einem mit thierischer Blase überbundenem Gefäfs einen hohen Grad von Concentration erreicht. Geiger hat bei Wiederholung eines solchen Versuchs gefunden,, dass 75procentiger Alkohol im Laufe von sechs Wochen, innerhalb deren die Temperatur zwischen 15 — 23° R. schwankte, dadurch in 95procentigen verwandelt wurde. Die thierische Blase besitzt die merkwürdige Eigenschaft (die wir in dem Artikel Diffusion näher beleuchten werden), dass sie Wasserdampf durchlässt, Alkoholdampf aber so gut wie vollständig zurückhält. Die Entwässerung des flüssigen Weingeistes geschieht also auf gleiche Weise wie bei dem Grahamschen Verfahren, nur dass hier dem Weingeistdampf der Wasserdampf durch ein Mittel entzogen wird, das noch weniger als der Aetzkalk im Stande sein mögte, eine chemische Zerlegung des Weingeistdampfs in Alkohol- und Wasserdampf zu bewirken. Wahrscheinlich würde sich sogar eine beinahe vollständige Entwässerung des wasserhaltigen Weingeistes bewirken lassen, wenn man eine kleine Menge desselben neben einer grofsen von absolutem Alkohol unter der Glocke der Luftpumpe einem geringeren Druck aussetzte, denn der absolute Alkohol zieht mit grofser Begierde Wasserdampf an. Bei zu verdünntem Weingeist würde aber ohne Zweifel die Concentrirung desselben nicht in Folge der Abgabe von Wasserdampf, sondern der Aufnahme des Dampfs vom absoluten Alkohol geschehen. Graham stellte eine Schale mit absolutem Alkohol neben einer mit reinem Wasser unter die Glocke der Luftpumpe; nach Verlauf von einigen Tagen hatte jener Wasser, dieses Alkohol aufgenommen.

Die eben genannten Erfahrungen deuten wohl darauf hin, dass der 90procentige Alkohol nur in seinem eigenen Dampf unverändert absiedet, dass er also Alkohol verlieren oder aufnehmen würde, wenn man während des Siedens den Raum über ihm mit Dampf von einem schwächern oder stärkern Weingeist anfüllte. Sie machen es auch wahrscheinlich, dass die Unveränderlichkeit des Alkoholgehalts beim Sieden keine ausschliefsliche Eigenschaft des 90procentigen Weingeistes ist, sondern, wie die Höhe seines Siedpuncts, vom Luftdruck bedingt wird, und dass eben so jene Unveränderlichkeit selbst für den 90procentigen Weingeist nur beim Sieden, nicht bei ruhigem Abdampfen in niederen Temperaturen stattfindet. Ueber alle diese Puncte sind wenigstens keine etwa das Gegentheil lehrende Angaben vorhanden.

Die Erscheinungen, welche die Siedpuncte von Salpetersäure und Weingeist bei verschiedenem Wassergehalt darbieten, wurden hier etwas ausführlich auseinandergesetzt, weil in der That ein jedes Gemisch von zwei flüchtigen Flüssigkeiten betrachtet werden kann als entstanden aus der Absorption des Dampfs der einen Flüssigkeit durch die andere. Umgekehrt kann man jede mit einem Gase geschwängerte Flüssigkeit ansehen als eine Lösung des liquid gemachten Gases in der Flüssigkeit, da es nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu bezweifeln steht, dass alle Gase, selbst Sauerstoff- und Wasserstoffgas, sich zur tropfbaren Flüssigkeit verdichten lassen würden, wenn man sie nur dem erforderlichen Druck und Kältegrad aussetzen könnte. Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, kommt die Untersuchung über den Einfluss der Temperatur auf die Absorptionen zurück auf die über die Spannkraft des

Dampfs gemischter Flüssigkeiten. Leider fehlt es über diesen Gegenstand noch ganz an zuverlässigen Erfahrungen. Das Einzige, was sich aus dem bisher Bekannten mit Sicherheit zu ergeben scheint, ist: dass, wenn die mit einander gemengten Flüssigkeiten irgend eine Anziehung auf einander ausüben, z. B. sich gleichförmig zu einer homogenen Masse vermischen, die Spannkraft des Dampfs der Mischung kleiner ist, als die Summe der Spannkräfte, welche die Dämpfe der einzelnen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur besitzen. Davon ist selbst der Fall bei dem 97½procentigen Alkohol nicht ausgeschlossen, obwohl dabei der Siedpunct des Gemisches niedriger liegt, als der seiner beiden Bestandtheile, des Wassers und des absoluten Alkohols. Hat man aber ein Gemeng von zwei ungleich flüchtigen Flüssigkeiten, die keine Anziehung auf einander ausüben, sich also auch nicht zur homogenen Masse vermischen, so kann der Siedpunct desselben nur schwanken zwischen dem Siedpunct der flüchtigsten Flüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Summe der Spannkräfte der Dämpfe beider Flüssigkeiten gleich ist dem Druck der Atmosphäre. Auf diesen zuerst von Gay-Lussac hervorgehobenen Umstand werden wir in dem Artikel Siedpunct ausführlicher zurückkommen.

Vorzüglich wenn man die Absorptionen unter dem eben bezeichneten Gesichtspuncte auffasst, kommt noch ein Umstand in Betracht, der hier von grofser Bedeutung ist, nämlich die Einwirkung, die der Dampf der absorbirenden Flüssigkeit etwa auf die zu absorbirenden Gase oder Dämpfe ausübt. Bei den Absorptionen der sparsam verschluckbaren Gase findet keine solche Einwirkung statt. In Kohlensäure-, Sauerstoff-, Wasserstoffgas u. s. w. verbreitet sich der Wasserdampf wie in einem leeren Raum; und wenn diese Gase in einem verschlossenen Gefäfse befindlich sind, wächst ihre Spannkraft durch die Aufnahme des Wasserdampfs gerade um so viel, als die Spannkraft des letzteren bei der stattfindenden Temperatur für sich betragen haben würde. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man Wasserdampf zu Alkoholdampf, oder umgekehrt diesen zu jenem bringt. Sie üben nach Gay-Lussac keine Einwirkung auf einander aus. Anders ist aber das Verhalten des Chlorwasserstoffgases zum Wasserdampf; diese verdichten sich, so wie sie mit einander in Berührung kommen, und wenn, wie in der freien Luft, die Menge des letzteren unbeschränkt ist, geht die Verdichtung sogleich bis zur Entstehung einer tropfbaren Flüssigkeit, wie man dies an dem Nebel sieht, der beim Oeffnen einer Flasche mit starker Chlorwasserstoffsäure augenblicklich entsteht. Wenn man demnach zu einem abgesperrten Volum Chlorwasserstoffgas eine auch nur geringe Menge Wasserdampf hinzusetzt, wird die Spannkraft des Gemisches nicht wachsen, sondern abnehmen. Wie viel Wasserdampf aber das Chlorwasserstoffgas aufnimmt, ohne dass eine tropfbare Flüssigkeit entsteht, und wie grofs die Verdichtung dabei ist, hat man noch nicht untersucht. Wo daher eine solche Einwirkung stattfindet, ist natürlich die Absorption eine sehr verwickelte Erscheinung.

Gefrieren der Flüssigkeit. Wir haben vorhin gesehen, dass im Allgemeinen die Gase in desto gröfserer Gewichtsmenge von den Flüssigkeiten aufgenommen werden, je niedriger die Temperatur ist. Diese Steigerung der Absorption mit Abnahme der Temperatur erstreckt sich indess im Allgemeinen nur bis zum Gefrierpunkt der Flüssigkeit. Vermuthlich erleidet die Verschluckbarkeit eines jeden Gases immer eine,

Digitized by Google

wenn auch nur geringe, plötzliche Aenderung, sobald der absorbirende Körper aus dem flüssigen in den starren Zustand übergeht; besonders auffallend und deshalb genauer untersucht ist diese Aenderung aber bei den Gasen, die nur in geringer Menge verschluckt werden. Erkaltet man z. B. ein mit gemeiner Luft geschwängertes Wasser bis zum Gefrierpunkt, so wird im Moment, wo das Wasser zu Eis erstarrt, plötzlich der gröfste Theil derselben ausgestofsen, und nur ein kleiner Theil, der nicht Zeit zum Entweichen hat, bleibt in Gestalt von Bläschen in dem Eise zurück. Wahrscheinlich lässt sich dieser mechanisch zurückgehaltene Antheil der Luft durch wiederholtes Gefrieren des Wassers vollständig entfernen, wenn man das Schmelzen des Eises jedesmal unter sorgfältigem Ausschluss der Luft vornimmt, z. B. in einer offenen, enghalsigen Flasche unter einer hinreichend dicken Lage von Oel. Carradori, der auf diese Weise verfuhr, behauptet wenigstens, man könne dadurch das Wasser so vollständig von aller Luft befreien, dass ein hineingesetzter Fisch augenblicklich darin sterbe, während, wenn man das Schmelzen des Eises unbedeckt in einer offenen Schale vornehme, dabei immer so viel Luft vom Wasser wieder absorbirt werde, dass ein Fisch eine halbe Stunde lang lebendig darin bleibe, selbst wenn auch gleich nach der Schmelzung das Wasser zur ferneren Abhaltung der Luft mit Oel übergossen worden sey. Geschieht das Schmelzen des Eises nicht mit der angezeigten Vorsichtsmafsregel, so erhält man beim Sieden des daraus entstandenen Wassers, wie v. Humboldt und Gay-Lussac gefunden, etwa halb so viel Luft, als aus einem ganz mit dieser gesättigtem Wasser. Schneewasser giebt, nach denselben Physikern, beim Sieden eben so viel Luft aus, als Flusswasser; wahrscheinlich weil die zwischen den Schneeflocken eingeschlossene Luft sogleich beim Schmelzen vom Wasser absorbirt wird. Die Kohlensäure verhält sich ähnlich; auch sie wird, wie schon Brownrigge beobachtet hat, beim Gefrieren des Wassers fast vollständig ausgestofsen.

Ob die gemeine Luft und andere minder verschluckbare Gase beim Gefrieren des Wassers vollständig ausgeschieden werden, das entstandene Eis also, abgesehen von den darin mechanisch eingeschlossenen Luftbläschen, durchaus gasfrei sey, ist noch nicht durch Versuche bewiesen, jedoch wahrscheinlich, wie schon bemerkt. Wenn indess das compacte Eis auch nichts von solchen Gasen zurückhalten sollte, so ist doch eben so wahrscheinlich, dass fein zertheiltes Eis, wie es sich uns im Schnee darbietet, so gut wie jeder andere pulverförmige oder poröse feste Körper, ein gewisses Absorptionsvermögen für dieselben besitzt.

Aehnlich dem Wasser verhalten sich wahrscheinlich andere Flüssigkeiten bei ihrem Gefrieren; an näheren Angaben darüber fehlt es jedoch.

Was die reichlich verschluckbaren Gase betrifft, so scheinen sie beim Gefrieren der Flüssigkeit, von welcher sie absorbirt worden sind, nicht ausgeschieden zu werden, wenigstens nicht in so bedeutender Menge, wie die vorhin erwähnten Gase. Namentlich ist dies der Fall mit dem schwefligsauren Gase, dem Chlorwasserstoff- und dem Ammoniakgase, wenn sie in Wasser gelöst sind. Die wässerige Lösung des ersteren gefriert einige Grade unterhalb 0° C, die des zweiten unter dem Gefrierpunct des Quecksilbers und die des dritten bei etwa — 40° C., ohne dass, wie es scheint, Gas entweicht. Ob hier das Wasser bei seinem Uebergang in Eis gar nichts am Absorptionsvermögen verliere, las-

Digitized by Google

sen die bisherigen, nicht eigens auf diesen Punct gerichteten Versuche noch unentschieden, denn bei allen diesen ward wohl das Wasser bei einer höheren Temperatur mit dem Gase gesättigt, so dass es kurz vor dem Gefrierpunct nicht mehr gesättigt war, also noch Gas aufgenommen haben würde. Doch ist auch möglich, dass diese Gase bei der Temperatur, bei welcher ihre wässerigen Lösungen gefrieren, wirklich chemische Verbindungen mit dem Wasser eingehen, zumal diese Temperatur bei einigen, z. B. bei dem Ammoniakgase, derjenigen sehr nahe kommt, bei welcher das Gas für sich flüssig werden würde. Von der Lösung des Chlorgases im Wasser ist bereits durch Faraday bekannt, dass sie bei ihrem Gefrieren, welches etwa bei 0° C. eintritt, in Chlorhydrat und chlorfreies Eis zerfällt, dem ähnlich, was wir bei manchen Salzlösungen, z. B. schwachen Kochsalzlösungen, wahrnehmen, aus denen sich auch beim Gefrieren reines Eis absondert. Vielleicht sind die gefrornen Lösungen des Ammoniak- und Chlorwasserstoffgases im Wasser ebenfalls Gemenge von starren Hydraten dieser Gase mit reinem Eise.

Für die reichlich verschluckbaren Gase, wie das schwefligsaure, das Chlorwasserstoff- und Ammoniakgas, hat das Wasser selbst in seiner festen Gestalt das Absorptionsvermögen nicht verloren. Eis, in die Gase gebracht, absorbirt sie mit solcher Kraft, dass es durch die dabei entstandene Wärme sogleich schmilzt. Ob diese Absorption auch dann noch stattfinde, wenn das Eis zuvor bis unter den Gefrierpunct der gesättigten wässerigen Lösungen dieser Gase erkaltet wird, ist noch nicht untersucht.

In Bezug auf die Ausstofsung gewisser Gase beim Gefrieren ihres Lösemittels verdient hier noch eine Erscheinung erwähnt zu werden, welche völlig gleicher Art ist, ungeachtet sie bei einer Flüssigkeit auftritt, welche sich durch ihre chemische Natur und durch ihren hohen Erstarrungspunct wesentlich von denen unterscheidet, mit welchen man in der Regel Absorptionsversuche anzustellen pflegt. Diese Flüssigkeit ist das flüssige Silber. Samuel Lucas hat nämlich beobachtet, dass das Silber, welches sich bekanntlich, so lange es starr ist, nicht oxydirt, dessen Oxyd vielmehr schon für sich durch blofse Erhitzung reducirt werden kann, dennoch in seinem flüssigen Zustand, ohne dabei an Metallglanz etwas einzubüfsen, eine nicht unbedeutende Menge Sauerstoffgas absorbirt, und dass es dieselbe beim Erstarren wieder von sich giebt. Geschieht das Erkalten des Silbers etwas rasch, so dass sich oben auf eine starre Kruste bildet, ehe die inneren Theile ihren Sauerstoff abgegeben haben, so bahnt sich das Gas mit Gewalt einen Ausweg, zerreifst die Decke hie und da, und treibt geschmolzenes Silber mit hervor. Diese Erscheinung, welche man das Spritzen oder Spratzen des Silbers nennt, kann bei gröfseren Massen wohl eine halbe Stunde anhalten. Sie findet nicht statt, wenn das Silber während des Schmelzens mit einer Lage Kohlen bedeckt wird, auch nicht, wenn dem Silber etwas Blei oder Gold oder Kupfer zu etwa 5 pCt. beigemengt ist. Eine geringere Beimengung von Kupfer hebt aber das Spratzen nicht auf, schwächt es nur, und das Kupfer wird dabei nicht oxydirt. Dass wirklich Sauerstoff von dem flüssigen Silber absorbirt und beim Erstarren ausgestofsen werde, hat Lucas dadurch gezeigt, dass er das noch flüssige Metall in kaltes Wasser brachte und das entweichende Gas analysirte. Auch Chevillot hat bei Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass 1 Gramm geschmolzenen Silbers beim Erkalten 0,00047 bis 0,0009 Liter Sauerstoff entlässt. Dennoch hat man in neuerer Zeit diese Sauerstoffentweichung

Digitized by Google

bezweifeln wollen, und das Spratzen des Silbers auf eine kristallinische Anordnung der Theile beim Erstarren zurückzuführen gesucht, dem ähnlich, was man beim Erkalten des geschmolzenen essigsauren Natrons wahrnimmt, wobei Kristalle aus der erstarrenden Masse hervorwachsen. Indess hat auch Gay-Lussac neuerdings die Erfahrungen von Lucas bestätigt, so dass an deren Richtigkeit nicht zu zweifeln ist. Nach Gay-Lussac ruft man die Erscheinungen am sichersten hervor, wenn man das Silber in einer Porzellanröhre schmelzend erhält, und durch diese Sauerstoffgas leitet. Nach einer 25 bis 30 Minuten langen, etwas starken Erhitzung unterbricht man den Sauerstoffstrom und lässt das Feuer ausgehen. In Folge der Temperaturerniedrigung entsteht bald ein Vacuum im Porzellanrohr, allein im Moment, wo das Silber erstarrt, entwickelt sich eine beträchtliche Menge Sauerstoffgas. Ein anderes noch einfacheres, aber indirectes Verfahren besteht nach diesem Physiker darin, dass man Salpeter in kleinen Portionen auf das in einem irdenen Tiegel schmelzend erhaltene Silber schüttet. Nachdem der Versuch etwa eine halbe Stunde gedauert, zieht man den Tiegel heraus und stellt ihn in eine mit Wasser gefüllte Wanne, unter eine Glocke. Man hat keinen Unfall zu befürchten, auch hat man Zeit, den Tiegel unter die Glocke zu bringen. Kaum ist aber eine Secunde verflossen, so entwickelt sich mit Ungestüm eine bedeutende Menge Sauerstoffgas, zuweilen das 22fache Volum des Silbers. Man braucht auch nach Gay-Lussac das einige Zeit hindurch im Fluss erhaltene Silber nur tropfenweis in kaltes Wasser fallen zu lassen, um sogleich grofse Blasen von Sauerstoffgas entweichen zu sehen, während das Silber ein runzliches, sehr angenehm mattes Ansehen bekommt.

Gold und Kupfer zeigen diese vorübergehende Sauerstoffabsorption nicht, noch viel weniger die leicht oxydirbaren Metalle Blei, Wismuth und Zink. Nur das Quecksilber scheint sich einigermafsen dem Silber analog zu verhalten, indem es nämlich, nach Dulongs Erfahrung, etwas von seinem eignen Oxyd löst, ohne seine Metallität zu verlieren, sowohl beim Sieden an der Luft, wobei sich das Oxyd zunächst durch den Sauerstoff der Luft bildet, als auch in gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben mit farbigem Oxyd. Im letzteren Fall erhält das Quecksilber das Ansehen eines Amalgams, und die Eigenschaft, stark am Glase zu haften, wodurch es zur Benutzung als barometrische oder thermometrische Flüssigkeit untauglich wird. Ob das Quecksilber den in Gestalt seines Oxyds aufgenommenen Sauerstoff beim Erstarren gasförmig wieder ausstofse, ist von Dulong nicht untersucht worden. Schon früher behauptete Humphry Davy, dass Quecksilber Luft absorbiren könne, indem er nämlich sah, dass dasjenige, welches an der Luft gekocht und darauf erkalten gelassen war, bei Wiedererhitzung in einer Glasröhre, an welche es sich im kalten Zustande spiegelglänzend angelegt hatte, Luftblasen ausgab. Bellani und Daniell haben, jeder für sich, die Richtigkeit der Folgerung von Davy angegriffen, und zu beweisen gesucht, dass die Luft, mit welcher sich in kleinen Bläschen das Quecksilber bei Erhitzung bekleidete, nur dem Glase adhärirt habe, und dass ferner die Luft, welche sich nach mehren Jahren wohl in Barometern über der Quecksilbersäule anzusammeln pflegt, nicht aus dem Quecksilber entwichen, sondern zwischen dem Quecksilber und dem Glase von aufsen her in das Vacuum eingedrungen sey. Wiewohl sie darin Recht zu haben scheinen, wie es die in dem Artikel Diffusion beschriebenen

Digitized by Google

Erscheinungen darthun werden, so steht doch auch nach den Erfahrungen Dulongs nicht mehr zu bezweifeln, dass nicht auch das Quecksilber, unbeschadet seiner Metallität, Sauerstoff aufnehmen könne. Unentschieden muss es freilich bleiben, ob dieser Sauerstoff als direct von dem Metall absorbirt, oder als Oxyd mit demselben verbunden darin anzunehmen ist.

Einfluss anderer Umstände auf die Absorption. Aufser der Temperatur, dem Druck, der chemischen Natur der Gase und der Flüssigkeit giebt es noch einen andern Umstand, der, nach vorhandener Analogie zu schliefsen, vielleicht nicht ganz ohne Einfluss auf den Betrag der Absorption eines Gases ist, nämlich die Beschaffenheit des Stoffes der Gefäfse, in denen die Absorption vorgenommen wird. Es ist bekannt, dass Wasser und andere Flüssigkeiten in Metallgefäfsen um einen und mehre Grade der hunderttheiligen Thermometerskale früher ins Sieden gerathen, als unter gleichem Luftdruck in Glasgefäfsen, und dass ebenso rauhe, eckige oder spitze Körper, wenn sie mit einer Flüssigkeit in Berührung gebracht werden, eine jede Gasentwicklung aus derselben befördern. Es ist daher zu vermuthen, dass der Betrag der Absorption in bloſsen Glasgefäfsen, vor Allem wenn die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber abgesperrt wird, etwas gröfser sey als unter sonst gleichen Umständen in Metallgefäfsen oder in Glasgefäfsen, in die man absichtlich einen eckigen oder spitzen Körper, z. B. einen feinen, knäulförmig aufgerollten Platindraht gebracht hat. An eigens deshalb angestellten Untersuchungen mangelt es jedoch noch vor der Hand.

Aus einigen Versuchen von De Marty könnte man ferner schliefsen, dass auch die Zeit ein Element sey, welches bei der Absorption berücksichtigt werden müsse. Der genannte Physiker hat nämlich gefunden, dass Wasser (Regenwasser), welches in einer Flasche mit Glasstöpsel durch Schütteln mit Sauerstoffgas vollständig gesättigt worden war, nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen abermals eine kleine Menge davon aufnahm, nach einiger Zeit wiederum etwas, und so fort, so dass es durch successives Schütteln im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Jahren zuletzt die Hälfte seines Volums an diesem Gase verschluckt hatte. Durch diese Versuche, bei welchen De Marty, wie er sagt, sorgfältig den Barometer- und Thermoterstand berücksichtigt, und die Flasche nach jedesmaligem Schütteln unter Wasser geöffnet hatte, um den Raum des absorbirten Gases durch Wasser ersetzen zu lassen, von dem anfangs nur wenig in die Flasche gethan war, hält derselbe sich zu dem Schluss berechtigt, dass mit der Zeit eine immer stärkere Verdichtung des Sauerstoffgases stattfinde. Ein ähnliches Resultat erhielt er beim Wasserstoffgase, von dem das Wasser nach Verlauf von 2 Jahren beinahe ein dem seinigen gleiches Volum absorbirt hatte. Stickgas zeigte ihm diese Erscheinung nicht, dagegen fand er, dass ein mit Stickgas gesättigtes Wasser, wenn es mit Sauerstoff- oder Wasserstoffgas geschüttelt wird, nur anfangs etwas Stickgas entlässt, späterhin dasselbe aber wieder absorbirt, und daneben noch eine gewisse Menge Sauerstoff- oder Wasserstoffgas, weshalb er denn sogar ein unter Stickgas gesättigtes Wasser als eudiometrisches Mittel empfiehlt. Eben so giebt er an, dass mit Sauerstoffgas gesättigtes Wasser das Wasserstoffgas, und mit Wasserstoffgas gesättigtes Wasser Sauerstoffgas reichlicher verschlucke, als reines Wasser. Diese Erfahrungen stehen indess mit den Erfahrungen Saussure's (S. Seite 30 und 31), deren Uebereinstimmung mit seiner Theorie Dalton genügend erwiesen hat

Digitized by Google

(*Annals of Philosophy* 1816, Vol. VII., p. 215), so in Widerspruch, dass man vor der Hand ihre Richtigkeit füglich bezweifeln kann, zumal hier sehr genaue Analysen der Gasrückstände nothwendig sind. Was die langsam fortschreitende Absorption des Sauerstoff- und Wasserstoffgases betrifft, so könnte der Umstand, dass sie sich nur bei diesen beiden Gasen zeigte, auf die Vermuthung führen, dass sich bei sehr langer Berührung des Wassers mit denselben oxydirtes oder hydrogenirtes Wasser bilde (S. Wasserstoffhyperoxyd), vor Allem da Saussure in neuerer Zeit gefunden hat, dass sich aus Barytwasser bei längerer *Einschliefsung* mit kohlensäurefreier Luft Bariumhyperoxyd absetzt. Gleichergestalt liefse sich der Argwohn hegen, dass die im Regenwasser selten ganz fehlenden organischen Substanzen zur Vermehrung der Sauerstoffabsorption mitgewirkt hätten, wie denn schon Priestley und Dalton ein in einem offenen hölzernen Troge faulig gewordenes Wasser durch die organische Substanz so vollständig seines Sauerstoffgases beraubt fanden, dass es der Luft, mit welcher es darauf geschüttelt ward, ihren ganzen Sauerstoffgehalt entzog. Erwägt man ferner, dass bei De Marty's Versuchen, durch das Oeffnen der Flasche unter Wasser, das bereits mit Gas gesättigte Wasser sich theilweise nothwendig in das Sperrwasser begeben musste, dass dafür von letzterem ein Theil in die Flasche drang und die absorbirende Masse vermehrte, dass endlich eingeriebene Glasstöpsel keinen durchaus luftdichten Verschluss gewähren, und dass man nicht weifs, ob De Marty andere Mittel anwandte, um in den Zwischenzeiten während der anderthalb Jahre alle Gemeinschaft mit der äufseren Luft abzuhalten; — so muss sich der Wunsch lebhaft aufdrängen, dass diese ganze Untersuchung einmal mit Sorgfalt und Umsicht wiederholt werden möge.

Im Widerspruch mit De Marty's Angaben, nach welchen Wasser mit Sauerstoff- und Wasserstoffgas nie oder erst nach jahrelanger Absorption zur Sättigung kommen würde, behauptet Dalton, das Wasser könne durch Schütteln mit einem Gase übersättigt werden. Der Beweis dafür scheint indess nicht recht einleuchtend. Er will gefunden haben, dass ausgekochtes Wasser, welches 10 Tage lang ruhig mit Luft in Berührung gestanden, bis keine Verschluckung mehr stattfand, jetzt beim Schütteln noch $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ von der früheren Luftmenge aufnahm; er sagt aber nicht, ob die durch Schütteln aufgenommene Luft nach längerer Ruhe wieder entwichen sey, und so könnte man fragen, warum denn das durch Schütteln mit Luft beladene Wasser gerade für übersättigt gehalten werden solle; man könnte es eben so gut für gesättigt ansehen, und das durch ruhiges Stehen mit Luft geschwängerte Wasser für ungesättigt. Es ist übrigens einigermafsen unwahrscheinlich, dass Wasser durch Schütteln mehr Luft aufnehme, als durch ruhiges Stehen mit derselben, sobald dies nur lange genug dauert. Man weifs z. B., dass ein mit Kohlensäure beladenes Wasser, wenn man es ruhig unter der Glocke der Luftpumpe auspumpt, mehr Kohlensäure zurückhält, als dem Druck unter der Glocke entspricht, dass es aber diesen Ueberschuss entlässt, wenn man das Gefäfs erschüttert. Vor der Entlassung dieses Ueberschusses kann man das Wasser in Wahrheit übersättigt nennen. Diese Erscheinung hat Aehnlichkeit mit der, dass man gesättigten Salzlösungen durch ruhiges und langsames Abdunsten einen Theil ihres Wassers entziehen kann, ohne dass Salz ausgeschieden wird, dass sich Wasser bei ruhigem und langsamem Erkalten noch bis zu — 10° C. flüssig

Digitized by Google

erhalten lässt, u. s. w.; und so wie man letztere Erscheinungen durch Trägheit der Theilchen, Klebrigkeit der Flüssigkeit, unvollkommene Wärmeleitung u. s. w. erklärt hat, so muss man auch, wie bereits Gay-Lussac gethan, das Haftenbleiben der Gase in Flüssigkeiten von ähnlichen störenden Einflüssen ableiten.

Schnelligkeit der Absorption. Sie hängt ohne Zweifel von denselben Umständen ab, welche die Gröfse der Absorption bedingen; je reichlicher ein Gas überhaupt verschluckbar ist, je mehr der Druck verstärkt und die Temperatur erniedrigt wird, desto gröfser ist im Allgemeinen die Schnelligkeit der Absorption. Doch bringt die Klebrigkeit oder Liquidität der Flüssigkeit hierin manche Abweichung zuwege (wie schon S. 29 bemerkt wurde), und überdies nimmt wohl die Schnelligkeit der Absorption in dem Maafse ab, als die Flüssigkeit sich mehr ihrer Sättigung mit dem Gase nähert. Ganz besonders von Einfluss auf die Schnelligkeit der Absorption sind aber noch die Zertheilung des Gases und der Flüssigkeit, weil dadurch die Berührungspuncte zwischen beiden vermehrt werden. Daher wird die Absorption befördert, wenn man das Gas, wie in dem Woulfe'schen Apparat, der Parker'schen Maschine u. s. w., in Bläschen durch die Flüssigkeit streichen lässt, oder die letztere mit dem Gase schüttelt oder durch Quirlen unausgesetzt in Bewegung erhält, wie in mehren zur Bereitung der Säuerlinge dienenden Apparaten geschieht. Daher kommt die Absorption auch in weiten Röhren schneller als in engen zu Stande. Nach Daltons Angabe scheint es auch die Absorption zu befördern, wenn das Gas in Ueberschuss genommen wird. Er sagt nämlich, dass, wenn gut ausgekochtes Wasser mit $^1/_{20}$ seines Volums an gemeiner Luft zusammengeschüttelt werde, nur Eine Minute zur Vollendung der Absorption nöthig sey, dass dagegen ein zwei bis drei Minuten langes Schütteln erfordert werde, wenn das Volum des Wassers das 20 bis 30fache von dem der Luft betrage.

Erscheinungen, welche die Absorption begleiten. Die Haupterscheinung, welche bei der Absorption neben dem Verschwinden des Gases bemerkt wird, ist die Wärmeentwicklung. Sie ist im Allgemeinen desto stärker, je reichlicher und schneller das Gas absorbirt wird, weil dann die entwickelte Wärmemenge meistens gröfser ist, und sie weniger Zeit zum Entweichen hat. Daher erhitzt sich Wasser, welches mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wird, leicht bis 100° C.; bei der Absorption von Kohlensäure findet dagegen, nach Henry, nur eine Erwärmung von noch nicht ganz einem Fahrenheitschen Grade statt. Vermuthlich ist die Verdichtung des Gases, wenn auch nicht die einzige, doch die hauptsächlichste Ursache der Wärmeentwicklung, und in diesem Falle würde die Erwärmung der absorbirenden Flüssigkeit abhängen von ihrer specifischen Wärme und von der Ausdehnung, welche sie durch die Aufnahme des Gases erleidet, von der specifischen und latenten Wärme des Gases, von der Gewichtsmenge und Zeit, in welcher dasselbe aufgenommen wird, so wie auch endlich von der specifischen Wärme der entstandenen Lösung, von der Materie, Gröfse und Gestalt des Absorptionsgefäfses. Thomson hat es als einen Einwurf gegen die Daltonsche Theorie betrachtet, dass die Kohlensäure, die doch nur zu etwa gleichem Volume von dem Wasser aufgenommen wird, also nach Daltons Ansicht keine Verdichtung erleidet, dennoch bei ihrer Absorption durch Wasser zu einer, wenngleich schwachen, Wärmeentwicklung Anlass gebe. Ohne die Daltonsche Theorie zu vertheidigen, lässt sich

Digitized by Google

auf diesen Einwurf erwiedern, dass ebenfalls Wärmeentwicklung stattfinden würde, wenn man zu einem Gase, ohne ihm Ausdehnung zu gestatten, ein anderes Gas durch Einpumpen hinzusetzt, wiewohl dies zweite Gas sich gleichfalls nach Dalton nur in die Poren des ersten Gases einschieben würde. — Dass bei Entweichung des von einer Flüssigkeit absorbirten Gases Kälte entsteht, und dass die Umstände dabei denen, welche bei der Wärmeentwicklung stattfinden, entgegengesetzt sind, bedarf wohl keiner besondern Erörterung.

Eine andere die Absorption begleitende Erscheinung besteht in der Aenderung des Volums und der Dichtigkeit, welche die absorbirende Flüssigkeit durch die Aufnahme des Gases erleidet. Auch sie ist, wie die Wärmeentwicklung, bei den reichlich verschluckbaren Gasen am bedeutendsten. Was die Volumsänderungen betrifft, so scheinen sie immer in Volumsvergrößerungen zu bestehen; was aber die Dichtigkeit der Flüssigkeit anbelangt, so weiß man schon durch die bisherigen Erfahrungen, dass sie bei Aufnahme einiger Gase zu-, bei Aufnahme anderer abnimmt. So sind die Lösungen des Ammoniakgases in Wasser stets specifisch leichter als reines Wasser, die des Chlorwasserstoffgases dagegen sämmtlich specifisch schwerer als dieses. Begreiflicherweise muss zwischen dem Volum und dem specifischen Gewicht der absorbirenden Flüssigkeit vor und nach der Absorption, und dem Volum und specifischen Gewicht des absorbirten Gases eine nothwendige Beziehung stattfinden, durch welche man eine dieser sechs Größen oder das Verhältnis zwischen zwei derselben berechnen kann, wenn die übrigen fünf oder sechs Größen bekannt sind. Bezeichnen P, S, V, p, s, v, p', s', v' der Reihe nach das absolute Gewicht, das specifische Gewicht und das Volum der Flüssigkeit nach der Absorption, der Flüssigkeit vor der Absorption und des absorbirten Gases, so hat man, weil nothwendig immer $P = p + p'$, und überdies das absolute Gewicht eines Körpers gleich ist dem Product aus seinem specifischen Gewicht in sein Volum (also: $P = SV$, $p = sv$ und $p' = s'v'$), die Relation $SV = sv + s'v'$. Hieraus ergiebt sich die Volumsänderung der Flüssigkeit, nämlich das Verhältniss $v : V$, folgendermaßen:

$$\frac{V}{v} = \frac{s}{S} + \frac{s'}{S} \cdot \frac{v'}{v}$$

wobei man nicht vergessen darf, dass das specifische Gewicht s' des Gases hier nicht auf das der Luft, sondern auf das des Wassers bezogen werden muss, weil dies den specifischen Gewichten der Flüssigkeit vor und nach der Absorption, s und S, in der Regel zum Grunde liegt.

Einige Beispiele werden diese so einfache Rechnung vollends erläutern. Gesetzt man wolle wissen, wie sich das Volum v verhalte zu dem Volum V der gesättigten Chlorwasserstofflösung, die bei 0° daraus gebildet werden kann. Ein Volum (z. B. Kubikzoll) absorbirt 464 Volume (Kubikzolle) Chlorwasserstoffgas bei 0°, und die daraus entstandene Flüssigkeit besitzt nach Wägungen das specifische Gewicht 1,21. Es ist also $v = 1$; $v' = 464$; $s = 1$; $S = 1{,}21$; ferner ist das specifische Gewicht s' des Chlorwasserstoffgases bei 0° C. und 0,76 Met. Barometerstand gegen Wasser von 0° C. $= {}^1/_{770} \cdot 1{,}225 = 0{,}0016299$. Dadurch ergiebt sich denn $v : V = 1 : 1{,}452$. Ungeachtet also das Wasser durch die Aufnahme des Chlorwasserstoffgases an specifischem Gewicht oder Dichtigkeit zunimmt, vergrößert sich doch sein Volum im Verhält-

Digitized by Google

niss 1 : 1,452, also fast um die Hälfte, wie es auch directe Messungen zeigen werden. Noch bedeutender ist die Volumsvergrößerung des Wassers bei der Sättigung mit Ammoniakgas, wobei indess auch sein specifisches Gewicht vermindert wird, nach H. Davy bis 0,875, wenn es 32,3 Gewichtsprocente Ammoniakgas aufgenommen hat; denn hieraus ergiebt $v : V = 1 : 1{,}688$. Beim schwefligsauren Gase ist dagegen dies Verhältniss wieder kleiner und mit einer Dichtigkeitszunahme vergesellschaftet. Thomsons Angabe, dass Wasser, welches $^1/_{12}$ seines Gewichts von diesem Gase aufnimmt, das specifische Gewicht 1,0513 besitzt, liefert hier $v : V = 1 : 1{,}0376$. Wenn, wie in den beiden letzten Fällen, die Menge des absorbirten Gases in Gewichtsprocenten angegeben ist, kann man sich zu dieser Rechnung der sehr einfachen Formel:

$$\frac{VS}{vs} = \frac{P}{p} \text{ woraus } \frac{V}{v} = \frac{s}{S} \cdot \frac{P}{p}$$

bedienen, deren Bedeutung und Bildung nach dem Obigen leicht verständlich seyn wird; p, das Gewicht des Wassers, findet sich aus p', dem Gewicht des Gases, aus der Gleichung $p + p' = P$.

Bei den Gasen, die nur in geringer Menge aufgenommen werden, sind natürlich die Ausdehnung und die Dichtigkeitsveränderung der absorbirenden Flüssigkeit unbedeutender; doch fehlen sie auch bei diesen nicht, und namentlich ist bekannt, dass das Wasser sich bei Sättigung mit Chlorgas oder Kohlensäuregas noch ausdehnt.

Aufser der Dichtigkeit werden sich natürlich durch die Aufnahme eines Gases alle übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der absorbirenden Flüssigkeit mehr oder weniger bedeutend ändern; allein die Betrachtung dieser Aenderungen steht zu wenig in directem Zusammenhange mit der Absorption, als dass sie hier Raum finden könnte.

Theorie. In dem Bisherigen haben wir die hauptsächlichsten Thatsachen in Betreff der Absorption auseinandergesetzt; es bleibt uns jetzt noch übrig, Einiges über die durch sie veranlassten Theorien zu sagen. Dass diese sämmtlich sehr unvollkommen seyn werden, muss schon vorweg einleuchten, wenn man erwägt, wie lückenhaft unsere Kenntnisse in diesem Gebiete sind, und wie es uns namentlich aufser dem Henry'schen nicht einmal ganz allgemeinen Gesetze und dessen Anwendung auf die Absorption gemischter Gase noch ganz an jener positiven Grundlage fehlt, welche immer nöthig ist, wenn Erscheinungen mit Bestimmtheit auf ihre Ursachen zurückgeführt werden sollen. In der That bestehen die vorhandenen Theorien von der Absorption auch nur in vagen Meinungen über die Natur der hier wirkenden Kräfte; Kräfte, von denen man mehre willkührlich angenommen und durch Namen unterschieden hat, ohne sie und ihre Wirkungsweise genau festsetzen zu können.

In der Regel nimmt man zur Erklärung der Absorptionserscheinungen zwei Kräfte zu Hülfe: die Kapillarkraft und die chemische Verwandtschaftskraft; von ersterer leitet man die Fälle ab, wo das Gas mit dem festen oder flüssigen Körper nur durch eine Art von Adhäsion zusammenzuhängen scheint, und von letzterer die, wo man glaubt, das Gas gehe mit dem absorbirenden Körper eine innigere Verbindung ein.

So pflegt man die Absorption der Gase durch feste Körper gewöhnlich als Wirkung einer von diesen Körpern ausgeübten Kapillarkraft anzusehen, weil man sich dabei denkt, die Action sey auf die innere Ober-

Digitized by Google

fläche der porösen Körper beschränkt, habe also nicht eine vollkommene Durchdringung der Theile zur Folge; wenn indess die Absorption sehr stark ist, nehmen einige Physiker doch noch eine chemische Verwandtschaftskraft zu Hülfe.

Von ähnlicher Art sind die Ansichten, welche man sich über die Absorption durch Flüssigkeiten gebildet hat. In älteren Zeiten schrieb man Alles auf Rechnung der Affinität oder chemischen Verwandtschaftskraft; nachdem indess Henry das nach ihm benannte Gesetz über den Einfluss des äufseren Drucks entdeckt hatte, suchte Dalton in seiner Theorie die gewissermafsen entgegengesetzte Meinung zu vertheidigen, dass die Flüssigkeiten sich bei den Absorptionen ganz wirkungslos verhalten, nur in ihre Poren die durch äufsern Druck eingezwängten Gase aufnehmen. Er theilte jedoch gleich anfangs die Gase in solche, welche sich chemisch mit den Flüssigkeiten verbinden, und in solche, die es nicht thun, die bei Aufhebung des Drucks vollständig aus den Flüssigkeiten entweichen; blos auf letztere dehnte er seine Ansicht aus. Die Verschiedenheit der Menge, in welcher ein und dasselbe Gas von mehren Flüssigkeiten absorbirt wird, ist nach ihm eine Folge der Verschiedenheit des Abstandes zwischen den Theilchen dieser Flüssigkeiten, dagegen die Verschiedenheit der Menge, in welcher ein und dieselbe Flüssigkeit die einzelnen Gase verschluckt, eine Folge des verschiedenen Gewichts der Gastheilchen. Ueberdies glaubte er aus Henry's Versuchen das Gesetz ableiten zu können, dass die Volume, welche von den minder verschluckbaren Gasen bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck von Einem Volume irgend einer Flüssigkeit absorbirt würden, sich wie die Würfeln der Zahlen 1, ½, ⅓, ¼, ⅛ u. s. w. verhielten.

Saussure's Versuche haben diesen letzten Satz widerlegt, und aufserdem gezeigt, dass das Verhältniss, in welchem irgend zwei Gase einzeln von einer Flüssigkeit absorbirt werden, nach der Natur der Flüssigkeit verschieden ist, während es doch constant seyn müsste, wenn die Gröfse der Absorption Eines Gases, in Bezug auf mehre Flüssigkeiten betrachtet, blofs von der Gröfse der Poren dieser Flüssigkeiten bedingt würde. Diese Thatsache, verbunden mit der, dass die Absorption mehrer Gase in Bezug auf Eine Flüssigkeit sich gar nicht wie das Gewicht der Gastheilchen (was doch nur das Atomgewicht dieser Theilchen seyn könnte) verhält, so wie auch die Unwahrscheinlichkeit der Annahme, dass die Ungleichheit der Absorption Eines Gases in Bezug auf mehre Flüssigkeiten blofs durch die Gröfse der Poren dieser bedingt werde (nur die Erfahrung, dass die specifisch leichteren Flüssigkeiten in der Regel die stärker verschluckenden sind, spräche für sie), hat seitdem zu der Ansicht geführt, dass die Flüssigkeiten sich bei der Absorption nicht leidend, sondern thätig verhalten, eine nach ihrer chemischen Natur verschiedene Affinität auf die Gastheilchen ausüben.

So weit stimmen wohl gegenwärtig die meisten Physiker und Chemiker überein, doch hat Dalton seine Theorie keineswegs ganz aufgegeben, sondern in späterer Zeit nur etwas modificirt. Nach dieser modificirten Theorie ist die Absorption eines jeden Gases durch eine Flüssigkeit theils chemisch, theils mechanisch, in einem Verhältniss, das von der chemischen Natur des Gases und der Flüssigkeit bedingt wird und sehr verschieden seyn kann, so dass vielleicht der chemisch gebundene Theil gegen den mechanisch gebundenen, oder dieser gegen jenen sehr grofs ist, ohne dass darum doch der andere ganz verschwindet. Für chemisch

Digitized by

gebunden sieht Dalton den Theil des Gases an, der sich durch Druckverminderung oder Temperaturerhöhung nicht austreiben lässt; das Uebrige ist nach ihm mechanisch eingezwängt. Bei Absorption des Kohlensäuregases wäre demnach der chemisch gebundene Theil sehr klein, bei der des Chlorwasserstoffgases dagegen sehr grofs.

Diese Ansicht hat sicher Manches für sich, allein näher betrachtet erweist sie sich auch mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft. Denn einerseits ist die Menge des Theils, welcher nach Aufhebung des Drucks oder nach Erhitzung bis zum Sieden in der Flüssigkeit zurückbleibt, bei einigen Gasen, z. B. der Kohlensäure, so gering, und bei andern, z. B. dem Chlorwasserstoffgase, wo er allerdings viel bedeutender ist, so wenig mit einem Atomenverhältniss vereinbar, dass man die mit diesem Antheil beladene Flüssigkeit nach unsern heutigen Begriffen schwerlich als eine chemische Verbindung ansehen kann. Andererseits ist die Zersetzbarkeit durch Aufhebung des Drucks oder Erhöhung der Temperatur eine Eigenschaft, die auch bei ächt chemischen Verbindungen angetroffen wird *), und also nicht geradezu als Kennzeichen sogenannter mechanischer Verbindungen aufgestellt werden darf.

Das Einzige, was sich beim gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen liefse, wäre vielleicht: dass die Absorptionen der Gase durch dieselben Kräfte zu Stande kommen, welche wir als Ursache der ächt chemischen Verbindungen betrachten, dass sie aber in den Fällen, auf welche wir schon zu Anfange dieses Artikels den Namen Absorption beschränkt haben, zu schwach sind, um die Spannkraft oder Elasticität der Gase vollständig zu überwinden, und dass daher ein äufserer Druck, wie er aus der Elasticität des nicht absorbirten Gastheils entspringt, erforderlich ist, damit eine Verbindung gebildet werde, auf deren Bestandttheilsverhältniss denn natürlich die Gröfse dieses äufseren Drucks vom unmittelbarsten Einfluss seyn muss. Nach dieser Ansicht ist erklärlich, warum Temperaturerhöhung, da sie die Spannkraft des absorbirten Gastheils steigert, die Absorption schwächen muss, wenn nicht zugleich die Spannkraft des unverschluckten Gastheils zu gleicher Zeit erhöht wird; weshalb unter dem zwei- und dreifachen Druck auch doppelt uud dreimal so viel Gas absorbirt wird, als unter dem einfachen; und wie die Gase, welche am leichtesten den tropfbar flüssigen Zustand annehmen, auch die verschluckbarsten sind. Findet eine Anziehung zwischen dem starren oder flüssigen Körper und dem Gase statt, so begreift man ferner, dass sie nach der Natur der beiden Factoren verschieden seyn muss, und eben so sieht man die Möglichkeit ein, dass, wenn durch grofse Verdünnung eines Gases die Spannkraft desselben sehr geschwächt worden ist, die Anziehung des festen oder flüssigen Körpers stark genug werden kann, um diese Spannkraft ganz zu überwältigen. Ob dann eine ächt chemische Verbindung zu Stande komme, wie in anderen Fällen einer völligen Vernichtung der Spannkraft des Gases, z. B. bei der Absorption des Chlorgases durch Metalle; oder ob die gebildete Verbindung blos adhäsiver Natur sey, wie bei den von der Kohle zurückgehaltenen Gasen, mag hier dahin gestellt bleiben, da sich doch darüber nichts

*) Aufser den früher bereits angeführten Beispielen gehört hierher unter Anderm auch das Verwittern der Salze in trockner Luft, was beweist, dass das Kristallwasser häufig auch zum Theil durch äufseren Druck, nämlich durch den Druck des in der Atmosphäre vorhandenen Wasserdampfs, in den Kristallen zurückgehalten wird.

Digitized by Google

Entscheidendes sagen lässt. Wir wollen hier nur bemerken, dass die Absorption, wenn sie durch einen flüchtigen Körper, z. B. Wasser, geschieht, unstreitig ein sehr verwickelter Process ist, vor Allem in hoher Temperatur, und dass man deshalb aus der Beständigkeit des Bestandtheilsverhältnisses, welches solche mit Gas beladene Flüssigkeiten, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und der wasserhaltige Alkohol, beim Sieden darbieten, so lange nichts über die Natur der Verbindung folgern kann, als man noch nicht alle darauf Einfluss habenden Umstände ermittelt hat. Entliefse das Wasser bei irgend einer gewissen Temperatur und unter einem gewissen Druck seinen eignen Dampf mit derselben Leichtigkeit, wie das Gas, welches es absorbirt hat, so ist klar, dass ein constantes Verhältniss zwischen Wasser und Gas eintreten wird, ohne dass beide gerade chemisch mit einander verbunden zu seyn brauchen. Die Beständigkeit des Verhältnisses zwischen Wasser und Gas in der bei 110° siedenden Chlorwasserstoffsäure könnte möglicherweise einen solchen oder ähnlichen Grund haben, zumal das Verhältniss mit keinem Atomenverhältniss vereinbar ist, wiewohl andererseits die Verdichtung, welche augenblicklich zwischen Wasserdampf und Chlorwasserstoffgas eintritt, unläugbar die chemische Wirkung zwischen beiden Körpern darthut.

Ehe wir diesen Artikel verlassen, müssen wir noch einer Schwierigkeit erwähnen, die sich der sonst so annehmlichen Theorie von einer Anziehung entgegen zu stellen, und dafür der Daltonschen das Wort zu reden scheint. Diese Schwierigkeit besteht darin, dass der absorbirte Antheil bei allen Gasen, von denen die Flüssigkeit weniger als ihr eigenes Volum verschluckt, sich gegen den nicht absorbirten Theil in einem verdünnten oder ausgedehnten Zustande befindet, also eine schwächere Spannkraft als dieser besitzt, sobald man nämlich annimmt, der absorbirte Theil erfülle den von der Flüssigkeit eingenommenen Raum wie einen leeren. Es ist klar, dass man in dieser Annahme nicht mehr von einer Anziehung der Flüssigkeit zu dem Gase sprechen könnte, sondern dass man der Flüssigkeit eine Abstofsungskraft beilegen müsste, welche die Spannkraft des absorbirten Gastheils bis zur Gleichheit mit der des unabsorbirten Theils verstärkte. Es ist aber auch eben so klar, dass die Annahme, das Gas erfülle die Flüssigkeit gleich einem leeren Raum, etwa nach Art wie es ein anderes Gas durchdringen würde, eine ziemlich unwahrscheinliche ist, die erst näher begründet werden müsste, bevor man darauf eingehen könnte, die daraus für die Absorptionstheorie entspringende Schwierigkeit beseitigen zu wollen. *P.*

Absorption des Lichts s. Farbe.

Absorption der Wärme s. Wärme latente.

Absprengen s. Glassprengen.

Absterben. Ein Ausdruck, den man nur vom Zucker gebraucht. Zuweilen bezeichnet man damit das Erstarren seiner heifsen, syrupdicken Lösung im Wasser zu einer festen und dichten Masse, gewöhnlich aber den Uebergang eines festen, dichten und klaren Zuckers, wie er als Bonbon und Gerstenzucker bekannt ist, zu einer trüben, leicht zerbröcklichen Masse, die sich bei näherer Betrachtung aus lauter kleinen, gegen die Oberfläche senkrecht stehenden Fasern zusammengesetzt erweist. Dieser Uebergang aus dem dichten in den kristallinischen Zustand ist sehr

Digitized by Google

merkwürdig, weil die Masse dabei nicht aufhört, starr zu seyn. Wir werden unter dem Artikel Kristallisation noch auffallendere Beispiele von solcher Beweglichkeit starrer Theilchen an Mineralien und Salzen beibringen. Jener Uebergang fängt übrigens an der Oberfläche des Zuckers an, und schreitet von da nach innen fort; wie man dies an etwas alten Bonbons sehr deutlich sehen kann; zerbricht man sie, so zeigen sie in der Mitte gewöhnlich noch einen festen Kern mit Glasbruch, ringsum aber eine trübe, faserige, leicht zerreibliche Hülle; die Dicke dieser Hülle nimmt mit der Zeit fortwährend zu, bis zuletzt aller feste Zucker in die zerreibliche Masse verwandelt ist. Man hat noch nicht ermittelt, ob der Zucker bei dieser Umwandlung Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt; auch ist unbekannt, wie viel Wasser derselbe als Bonbon schon enthält.

Abstrich. Wenn man das aus Bleiglanz oder andern Bleierzen dargestellte Blei (Werkblei), um das darin enthaltene Silber zu gewinnen, abtreibt, d. h. unter Zutritt der atmosphärischen Luft so lange im Fluss erhält, bis nur noch das Silber metallisch zurückgeblieben, alles Blei aber oxydirt oder in Glätte verwandelt worden ist, so findet sich, dass das Bleioxyd zu Anfang der Operation von anderer Beschaffenheit ist, als im weiteren Fortgang derselben. Diese ersten Portionen des Oxyds, deren Verschiedenheit von der später sich bildenden reinen Glätte blos durch die dem Werkblei beigemengten fremden Stoffe veranlasst wird, heifst man Abstrich, und sie werden zu gehöriger Zeit mittelst einer eigenen Kratze von der flüssigen Masse abgenommen. Der erste Abstrich, den man auch Abzug (*crasse, écume de plomb*) nennt, ist schwarz und sehr unrein. Seine Bestandtheile wechseln nach den Beimengungen des Werkbleis; Berthier fand in 101,4 Abzug von der Grube Poulaouen 35,1 Bleioxyd, 4,8 Antimonoxyd. 4,6 Kupferoxyd, 5,4 Eisenoxyd; 5,0 Zinkoxyd, 6,8 Schwefel, 5,8 Kieselerde, 0,8 Thonerde, 0,7 Kalk und 32,4 metallisches Blei; zuweilen enthält er auch Nickel- und Arsenikoxyd. Der zweite oder eigentliche Abstrich, auch schwarze Glätte (*litharge noire*) genannt, ist auch noch schwarz und unrein. Aufser Bleioxyd hat man in ihm gefunden: Schwefelblei, Bleivitriol, Kupferoxyd und Schwefelantimon. Ueberdies enthält er immer eine beträchtliche Menge Silber beigemengt, weshalb er auch nicht in den Handel gebracht, sondern für sich aufbewahrt und weiter bearbeitet wird. In dem Abstrich von Poulaouen fand Berthier 84,4 Bleioxyd, 9,0 Antimonoxyd, 8,0 Kupferoxyd und 5,0 Schwefel. Auch die nach diesem Abstrich sich bildende Glätte ist noch kein reines Bleioxyd; sie enthält immer etwas Kieselerde, Kupferoxyd und Spuren von Silber.

Abtreiben (*Cupellatio. — Coupellation*). Eine sinnreiche und uralte Operation, durch welche man Silber und Gold von den ihnen beigemengten unedlen Metallen trennt, indem man die Legirung in einem porösen Gefäfse zum Schmelzen bringt und so lange darin erhält, bis die Beimischungen jener edlen Metalle auf Kosten des Sauerstoffs der Luft vollständig in Oxyde verwandelt und letztere von dem Gefäfse eingesogen worden sind. In dieser Einsaugung oder Infiltration der gebildeten Oxyde besteht das Eigenthümliche des Abtreibens; im Uebrigen kommt diese Operation mit einer andern überein, welche häufig im Grofsen angewandt und das Verschlacken (*Scorification*) genannt wird. Zum Abtreiben ist erforderlich, dass die Legirung leicht schmelzbar sey, ihr unedler Theil sich leicht oxydiren lasse, und das gebildete Oxyd leicht

Digitized by Google

und vollständig von dem Gefäfse eingesogen werde, ohne dass Silber mit folgt. Besitzt die Legirung diese Eigenschaften nicht schon an sich, so müssen sie ihr durch Hinzufügung eines leicht oxydirbaren Metalls ertheilt werden, und dies geschieht, wie die Erfahrung gelehrt hat, am Besten durch einen Zusatz von Blei, auch von Wismuth, das man jedoch sehr selten anwendet. Das käufliche Silber, wenn daraus auf diesem Wege das Kupfer abgeschieden werden soll, bedarf daher eines Zusatzes von *Blei*, das silberhaltige Blei natürlich aber nicht. Das unreine Gold kann dagegen nicht abgetrieben werden, wenn nicht aufser dem Blei auch Silber zugesetzt wird. Hieraus erhellt, dass das Abtreiben nur auf gewisse Legirungen eingeschränkt ist. Es wird übrigens sowohl im Kleinen als im Grofsen angewandt, und fällt demgemäfs einerseits der Probir- und andererseits der Hüttenkunst anheim; indess kommt auch der wissenschaftliche Chemiker in den Fall, bei Löthrohrversuchen Gebrauch von dieser Operation machen zu müssen.

I. Abtreiben im Kleinen; Kupelliren.

Das Abtreiben im Kleinen oder das Kupelliren macht einen Theil der Probirkunst oder Docimasie aus. Die Geräthe, welche eigens dazu erfordert werden, sind wesentlich Kapellen und ein Probirofen.

Die Kapellen (Kupellen, *Coupelles*) sind schalenförmige Gefäfse, welche zur Schmelzung der Legirung und zur Einsaugung der dabei gebildeten Oxyde dienen. Sie müssen ein lockeres Gefüge haben, damit die Oxyde leicht eindringen, zugleich aber auch eine hinreichende Festigkeit, damit man sie, ohne Gefahr des Zerbrechens, handhaben könne; und überdies dürfen sie vom Blei- und vom Wismuthoxyd weder geschmolzen noch angefressen werden. Es giebt sehr viele Substanzen, welche diese Bedingungen erfüllen, und deshalb zur Verfertigung der Kapellen benutzt werden können; wirklich angewandt werden aber nur drei: Kalkmergel, Holzasche und Knochenasche, vorzüglich die letztere. Um sie zu bereiten werden Knochen, geschichtet mit Holzkohlen, verbrannt und geglüht, bis alle thierischen Substanzen vollständig eingeäschert und der Rückstand vollkommen weifs ist. Dieser wird nun gepülvert, durchgesiebt, ausgelaugt, um alles Lösliche von ihm zu entfernen, geschlämmt und getrocknet. Die so erhaltene Knochenasche, im Wesentlichen phosphorsaurer Kalk, gemengt mit einigen Procenten kohlensauren und ätzenden Kalks, wird hierauf mit Wasser zu einem Teige angerührt, aus dem jetzt die Kapellen verfertigt werden. Zuweilen, aber sehr selten, setzt man etwas Thon hinzu, um der Masse mehr Consistenz zu geben.

Das Formen der Kapellen geschieht mittelst einer Vorrichtung, welche man das Kapellenfutter (*Moule*) nennt. Sie besteht aus zwei Theilen: 1) der Nonne *N* (Fig. 7, Taf. I.), einem hohlen Messingcylinder, der inwendig die Form eines abgestumpften Kegels besitzt, mit einem beweglichen Boden *B* von Blei versehen ist, und zur Aufnahme des Teiges dient, mit dem er fast gefüllt wird; 2) dem Mönch *M*, einem unten halbkugelförmig abgerundeten und dort wohl polirten Stempel von Stahl oder Messing, der durch einige Schläge mit einem hölzernen Hammer in den die Nonne füllenden Teig fest eingestampft wird, und so die innere Fläche der Kapelle bildet. Damit der Mönch beim Abheben nicht an der Masse haften bleibe, reibt man ihn unten mit etwas Oel oder Talg ab, oder noch besser bestreut den in die Nonne gebrachten Teig mit sehr feiner und trockner Knochenasche (Kläre). Um die geformte Kapelle aus der Nonne

Digitized by

zu schaffen, schlägt man entweder sanft gegen deren Boden, oder setzt sie auf ein cylindrisches Stück Holz von geeignetem Durchmesser und drückt sie nieder, wobei denn der Boden und die Kapelle auf dem Holze stehen bleiben.

Hierauf werden die Kapellen getrocknet, erst langsam in gelinder Wärme, z. B. auf einem Stubenofen, dann in schwacher Glühhitze unter der Muffel eines Probirofens, um so alle Feuchtigkeit zu vertreiben. Die letztere Operation, welche man kurz vor dem Gebrauch der Kapellen unternimmt, nennt man Abäthmen; es versteht sich von selbst, dass die Kapellen dabei auf ihrer Innenseite keine Risse bekommen dürfen.

Die Gröfse der Kapellen richtet sich nach dem Bedürfniss; die kleinsten halten $^3/_4$, die gröfsten $1^1/_2$ Zoll im Durchmesser. Eine gute Kapelle wird etwas mehr als ihr eignes Gewicht an Blei aufnehmen können.

Um Kapellen von guter Beschaffenheit zu erhalten, ist übrigens nöthig: 1) dass die Knochenasche, mit der sie bereitet worden, einen gewissen Grad von Feinheit habe; 2) dass der Teig weder zu dünn noch zu steif sey, und 3) dass das Zusammendrücken desselben in der Nonne mit einer gewissen Kraft geschehe. Eine zu grobe, zu wenig angefeuchtete oder zu schwach eingestampfte Knochenasche giebt Kapellen, welche fast keinen Zusammenhalt haben und zu poröse sind. Sie zerbrechen bei der geringsten Veranlassung dazu, und was noch schlimmer ist, sie lassen fast immer einen Theil des Metalls in unwahrnehmbaren Kügelchen in ihre Masse eindringen, wodurch ein merklicher Verlust und ein fehlerhaftes Resultat entsteht. Ist dagegen das Pulver zu fein, der Teig zu feucht und zu stark zusammengeschlagen, so bekommen die Kapellen zu viel Festigkeit und zu wenig Porosität; dann nehmen sie zwar kein Metall auf, saugen aber dafür das Oxyd zu langsam ein, so dass das Abtreiben sehr schwierig von statten geht.

Von den Kapellen nur in der Form verschieden sind die Probirtuten und Röstscherben, die indess nicht zum Kupelliren gebraucht werden.

Der Probirofen oder Muffelofen (*Fourneau de coupelle ou à moufle*). Der wesentlichste Theil dieses Ofens ist eine kurze, der Länge nach, halb cylindrische, halb platte und an einem Ende geschlossene Röhre, Muffel (*Moufle*) genannt, die man in Fig. 8, Taf. I von der Seite und in Fig. 9 von vorne abgebildet sieht. Sie dient, mit der platten Seite als Boden, zur Aufnahme der Kapellen und der darin enthaltenen Substanzen, die so, ohne directe Berührung mit dem Feuer und unter Zutritt der Luft, einer mäfsigen Rothgluth ausgesetzt werden können. Im Allgemeinen verfertigt man die Muffeln entweder aus Gusseisen oder aus hessischer Tiegelmasse, jedoch immer aus einem Stück, und sie sind entweder bis auf die vordere Oeffnung, das Mundloch, ganz geschlossen, oder zur Seite und hinten mit einigen rundlichen oder schlitzförmigen Löchern versehen. In den Probiröfen, zum Behufe des Kupellirens, wendet man aber nur irdene Muffeln an, und zwar immer die mit Löchern versehenen, damit der Zutritt der Luft, der zu dieser Operation unumgänglich ist, möglichst befördert werde. Zu gleichem Zweck hat man auch wohl die Muffeln mit einem doppelten Boden und einer doppelten Hinterwand versehen, und in die innere Hinterwand ein Loch angebracht, wie man es in *A* Fig. 10, Taf. I angedeutet findet, so dass die vorn bei *B* in den Zwischenraum eingetretene und darin erhitzte Luft

Digitized by Google

durch die Muffel streichen muss. Die Gröfse der Muffeln richtet sich nach der des Ofens; die kleinsten sind etwa 6 Zoll lang, 3 Zoll breit und 3 Zoll hoch, die gröfsten 18 Zoll lang, 10 Zoll breit und 6 Zoll hoch. Ursprünglich mag man wohl die Muffeln in einem frei brennenden Kohlenhaufen erhitzt haben, und noch jetzt wendet man sie zu gewissen chemischen Untersuchungen, bei denen man, geschützt vor einfallender Asche, in einem offenen Gefäfse glühen oder rösten will, unmittelbar, ohne Ofen an, indem man sie, auf einen Dreifufs gelegt und mit Ziegelsteinen umstellt, von allen Seiten mit Feuer umgiebt. Allein schon sehr früh hat man sie, zum Behufe des Erzprobirens, in verschieden gestaltete, wenngleich sehr unvortheilhaft construirte Oefen von Thon, Eisenblech oder Mauerwerk eingeschlossen, und bereits im sechszehnten Jahrhundert, zu den Zeiten Agricola's und Erkers, waren diejenigen Probiröfen ziemlich verbreitet, welche, mit geringen Abänderungen und Verbesserungen, noch heute im Gebrauch sind.

Die jetzigen Probiröfen sind entweder beweglich oder unbeweglich. Erstere haben den Vorzug, dass man sie überall hinstellen kann, wo man sie gebrauchen will. Sie werden entweder von Eisen oder von Thon verfertigt.

Einen solchen tragbaren eisernen Probirofen, wie er von dem Metallurgen Schlüter angegeben ist und noch vielfältig gebraucht wird, sieht man in Fig. 11 und 12, Taf. I, von vorne und im Durchschnitt von der Seite abgebildet. Er ist inwendig mit feuerfestem Thon ausgefüttert. Die Muffel wird durch die für sie bestimmte Oeffnung *B* in den Ofen geschoben, mit ihrem Boden auf zwei Eisenstäben ruhend, die quer durch den Ofen gehen, um so zugleich als Träger für ein Eisenblech zu dienen, auf welches die Kapellen vor und nach der Kupellation gestellt werden können, damit sie nicht von zu plötzlichem Temperaturwechsel leiden. Die Eisenstäbe stecken lose im Ofen, damit sie, wenn sie abgenutzt sind, leicht durch neue ersetzt werden können. Die zwischen der Muffel und der Oeffnung *B* gebliebene Fuge wird sorgfältig mit feuerfestem Thon verstrichen. Die Räume *A* und *C* (Fig. 12), welche nur durch die Muffel geschieden sind, dienen zur Aufnahme des Brennmaterials, der Holzkohlen. Diese werden im ganzen Verlauf der Arbeit von oben eingeschüttet, und zu Anfange derselben durch glühende Kohlen oder brennende Holzspäne, die zuvor in den untern Raum *A* gebracht worden sind, in Brand gesetzt. Sorgt man von Zeit zu Zeit mit einem Haken dafür, dass die Kohlen beim Niederbrennen in den untern Raum gelangen, was, wenn sie die rechte Gröfse haben, zum Theil von selbst geschieht, und schüttet überdies fleifsig Kohlen nach, so findet sich die Muffel, mit Ausnahme ihres Mundlochs, nach allen Seiten von der Gluth umgeben. Einen Rost für das Feuer hat dieser Ofen nicht; zur Verstärkung des Luftzugs pflegt man aber auf diesen und ähnliche Oefen eine Haube (Dom) mit Rauchrohr aufzusetzen. Zur Regulirung des Feuers sind sowohl die Zuglöcher *A* und *C* (Fig. 11) als auch das Mundloch der Muffel *B* mit Schiebern *s* versehen, wodurch man diese Oeffnungen nach Erforderniss ganz oder theilweis verschliefsen kann. Beim Gebrauch wird dieser Ofen, der keine Füfse hat, unter einen Rauchfang gestellt, auf einen Feuerheerd von solcher Höhe, dass man die Vorgänge in der Muffel bequem beobachten kann. Er muss so gestellt werden, dass der Boden der Muffel genau horizontal liegt.

Von ähnlicher Einrichtung sind die theils vierseitigen, theils runden

Digitized by Google

Oefen aus feuerfestem Thon (Chamotthon), welche man in neuerer Zeit in verschiedener Gröfse anwendet. Einen vierseitigen von dieser Art sieht man in Fig. 13 und 14, Taf. I, abgebildet. *M* ist die Muffel, die auf der Vorderwand des Ofens und auf einem durch die Hinterwand einzuschiebenden Thonstück ruht. *A* ist der Aschenfall, der mit einem eisernen Rost versehen ist; *B* der Feuerraum und *C* die Haube (der Dom), die durch zwei Ausschnitte, wie *e*, in ihrer richtigen Stellung gehalten wird, und vorne mit der halbkreisförmigen Oeffnung *D* zum Einschütten der Kohlen versehen ist. (Die kleineren runden Thonöfen, die indess keine starke Hitze geben, haben sowohl in der Haube als unter der Muffel drei Zuglöcher.) Diese Oeffnung, so wie das Windloch *P* der Muffel und die untere Oeffnung *A* sind durch Thonstücke verschliefsbar. Zur Verstärkung des Feuers wird auf den Dom die Zugröhre *F* gesetzt, welche mit einem Schofs, einem Schieber *H* und der Gallerie *G* versehen. Schofs und Schieber dienen blofs zur Regulirung des Feuers, die Gallerie aber hat den Zweck, dass man die Kapellen zum An- oder Abwärmen daraufsetzen könne.

Aufrye und d'Arcet haben einen elliptischen Probirofen angegeben, der weniger Brennmaterial als die oben beschriebenen erfordern soll, ihnen aber im Ganzen so ähnlich ist, dass wir ihn hier übergehen können. Dagegen verdient hier noch der Ofen von Aikin erwähnt zu werden, dessen Einrichtung man ohne Beschreibung aus der Fig. 15, Taf. I begreifen wird. Er unterscheidet sich wesentlich von allen übrigen Probiröfen, dass er keine Muffel hat, sondern statt deren einen am Boden durchbohrten Tiegel, in welchem auf einem Rost die Kapelle steht. Auch der Ofen ist von unten durchbohrt, um so einen hinlänglichen Luftstrom zu erzeugen.

Aufserdem gebraucht man an Geräthen zum Abtreiben: Kohlenhaken, gröfsere und kleinere Zangen, um die Kapellen in die Muffel zu setzen und heraus zu nehmen, u. s. w., kleine Löffel, um gekörntes Blei in die Kapellen einzutragen, und eine Glasscheibe, oder Maske mit Glasaugen, um die Vorgänge in der Muffel, ohne Belästigung von der Hitze, bequem beobachten zu können.

Abtreiben des Silbers.

Am häufigsten wird das Abtreiben mit silberhaltigen Legirungen oder Erzen vorgenommen, und das Verfahren hiebei kann zugleich als Muster für alle übrigen Fälle dieser Operation angesehen werden. Wir wollen daher zunächst das Abtreiben des Silbers beschreiben.

Zuerst muss dafür gesorgt werden, dass der Probirofen an einen Ort gestellt sey, wo ein regelmäfsiger Luftzug statthaben könne, so dass die erhitzten Gase aus der Mündung des Ofens einen ungehinderten Abzug in eine Esse finden, und die Zuströmung der Luft nicht durch Gegenzug gestört werde. Hierauf heizt man den Ofen und setzt die Kapellen in die Muffel, gewöhnlich so, dass die gröfseren nach hinten zu stehen kommen, wenn sie aber rasch erhitzt werden sollen auch wohl auf einander, in welchem Falle man sie dann vor dem Gebrauch mit einer elastischen Zange sanft anfassen und zurechtstellen muss. Sobald sie heifs sind und das Innere der Muffel schwach weifs glüht, entfernt man mittelst eines Blasebalgs alle oben in die Kapelle gefallenen Asche- und Staubtheilchen, und bringt nun die abzutreibende Substanz hinein.

Diese Substanz, eine Legirung oder Verbindung von Silber, ist ent-

Digitized by Google

weder von der Beschaffenheit, dass sie für sich abgetrieben werden kann, oder erfordert dazu eines Zusatzes von Blei. Im ersten Fall fasst man die Substanz mit einer Zange (Kluft), und legt sie sanft in die Kapelle; im zweiten aber wickelt man sie in ein Stück Bleifolie von angemessenem Gewicht, und bringt sie mit diesem in die Kapelle; auch legt man wohl zuerst die nöthige Menge Blei in die Kapelle, und fügt erst nachdem es sich in vollem Fluss befindet die abzutreibende Substanz hinzu, jedoch mit sorgfältiger Vermeidung jeder zu starken Erschütterung des Bleibades, damit durch Umherspritzen nichts verloren gehe. Besteht die abzutreibende Substanz aus kleinen Stücken, aus Körnern oder einem Pulver, so wickelt man es in ein Stück Fliefspapier, oder besser, um jedes Aufspritzen zu verhüten, in ein Stück sehr dünner Bleifolie, giebt dem Päckchen eine ungefähr halbkugelförmige Gestalt, und drückt es sanft in das Bleibad ein, ohne jedoch die Kapelle damit zu ritzen. Zuweilen thut man auch die Substanz in ein eisernes Löffelchen und lässt sie aus diesem nach und nach in das fliefsende Blei fallen. Dies Verfahren führt aber leicht Verluste herbei.

Nachdem die Kapellen getüllt sind, verschliefst man entweder mittelst der Thür oder mittelst einiger grofsen Stücke brennender Kohlen auf einige Augenblicke den Ofen, damit die schmelzenden Metalle die Temperatur der Muffel annehmen, und öffnet ihn dann wieder, damit Luft hinzutrete. Das Bleibad ist nun gut bedeckt (*découvert*), d. h. besitzt eine convexe, ganz glatte, schlackenfreie Oberfläche Sobald diese mit der Luft in Berührung kommt, hellt sie sich sehr auf, und zeigt leuchtende, farbenspielende Puncte, welche auf ihr herumschwimmen und gegen den Rand hin untertauchen (man sagt, das Blei treibe). Diese Flecke sind geschmolzenes Bleioxyd, welches sich unaufhörlich bildet und das Metall mit einer sehr dünnen, aber doch in Dicke veränderlichen, farbenspielenden Haut überzieht. Die geschmolzene Glätte hat die Eigenschaft, die Kapellen zu benetzen, und wird daher von dieser, sobald sie hinreichend poröse ist, rasch absorbirt, so dass die Metalllegirung sich jeden Augenblick entblöfst, um sich sogleich wieder zu oxydiren. Dadurch entsteht auf der Oberfläche eine fortwährende Bewegung von der Mitte aus nach dem Umfang hin. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus den Kapellen ein sichtbarer Rauch, welcher in der Muffel umherzieht. Dieser Rauch ist Bleidampf, der in der Luft verbrennt. Bald darauf gewahrt man auf der Kapelle rings um das Metall einen ringförmigen Fleck, der fortwährend wächst und sich endlich bis zu den Rändern erstreckt. So wie die Operation vorschreitet, nimmt das Bleibad ab; es rundet sich immer mehr und mehr, die glänzenden Punkte auf demselben werden immer gröfser und in ihren Bewegungen rascher; endlich, wenn die letzten Bleitheilchen sich abscheiden, scheint das Korn in eine schnelle Axendrehung zu gerathen; es wird sehr glänzend und zeigt auf seiner Oberfläche farbige Streifen mit allen Abstufungen der Regenbogenfarben. Hierauf hört plötzlich alle Bewegung auf, alle Farben verschwinden und das Korn wird matt; es wird dadurch fast unsichtbar, allein nach wenigen Augenblicken kommt es mit noch hellerem Glanz als früher wieder zum Vorschein, und zeigt nun das Ansehen des reinen Silbers. Dies Hervortreten des reinen Silberglanzes nennt man den Blick (*éclair, fulguration, coruscation*). Das Silber ist dann so rein, als es durch das Abtreiben erhalten werden kann.

Ein wesentliches Erforderniss zum Gelingen dieser Operation ist die

Digitized by Google

Regulirung der Hitze. Da das Silber merkbar flüchtig ist, so muss man, um möglichst wenig von demselben zu verlieren, das Abtreiben bei keiner zu hohen Temperatur vornehmen; andererseits aber muss doch die Hitze so stark seyn, dass die Glätte gut fliefse, damit sie von der Kapelle absorbirt werden könne; auch würde bei zu geringer Hitze die Operation zu lange dauern, und dadurch der Verlust an Silber leicht eben so beträchtlich werden, als bei höherer Temperatur in kürzerer Zeit. Die Erfahrung hat gelehrt, dass die Hitze zu stark ist, wenn die Kapellen hell rothglühen, und man nur mit Mühe die metallischen Substanzen darin erkennen kann; wenn ferner wenig Rauch sichtbar ist, und derselbe sich bis zur Wölbung der Muffel erhebt. Dagegen ist die Hitze zu schwach, wenn der Rauch sich dick und schwer erweist, er auf dem Boden der Muffel gleichsam herumkriecht, wenn ferner die Bleiglätte zu dickflüssig ist, um absorbirt zu werden, und man sie deshalb in Häufchen und Blättchen sich rings um die Probe anhäufen sieht. Bei zweckmäfsigem Hitzegrad ist die Kapelle roth, und nur das geschmolzene Metall leuchtend und sehr scharf begränzt.

Im Allgemeinen ist es gut, der Probe anfangs heifs zu thun, damit sie gehörig fliefse, dann mäfsiger zu feuern, und gegen das Ende hin die Hitze wiederum auf einige Augenblicke zu verstärken, um den Blick herbeizuführen. Die starke Hitze zu Anfang der Operation hat keinen Nachtheil, weil das Bleibad dann arm ist und wenig Silber durch Verflüchtigung verliert. Die Verstärkung des Feuers gegen das Ende hat den Zweck, die letzten Spuren des Bleis, die dem Silber hartnäckig anhängen, zu entfernen; allein diese Verstärkung darf nicht lange dauern, weil sonst der Silberverlust durch Verflüchtigung sehr beträchtlich seyn würde. Treibt man sehr silberarme Substanzen ab, wie es z. B. meistens die Silbererze sind, so kann man ohne Schaden während der ganzen Operation etwas stark feuern. Ueberhaupt ist es besser, dass die Temperatur zu hoch als zu niedrig sey. Um Eine Kapelle etwas abzukühlen, ohne zugleich die Temperatur der benachbarten merklich zu erniedrigen, setzt man neben dieselbe Teste oder kleine Thoncylinder, welche man Instrumente nennt. Auch kann man eine Kapelle, die zu schnell geht, dadurch abkühlen, dass man eine kalte Zange in einigem Abstand darüber hält.

Ein zweites Erforderniss zum guten Erfolg des Abtreibens ist die rechte Geschwindigkeit des Luftstromes. Geht er zu schnell, so erkaltet er die Kapelle, oxydirt zu rasch und kann die Probe ersäufen (*noyer*); geht er zu langsam, so verzögert er die Operation, die Probe bleibt zu lange auf dem Feuer, und es verfliegt zu viel Silber. Die Uebung allein kann hier den zweckmäfsigen Grad von Geschwindigkeit des Luftstroms kennen lehren. Die Geschwindigkeit des Luftstroms, welcher durch die Muffel streicht, wenn sie offen ist, hängt ab von den Dimensionen der Einschnitte, die in den Seiten und der Hinterwand der Muffel gemacht sind; allein man kann sie in jedem Augenblicke nach Belieben verringern, dadurch, dass man das Windloch der Muffel durch einige brennende Kohlen theilweise verstopft; auch lässt sich durch Einlegung einiger Kohlen bewirken, dass die Luft an einer Seite mehr als an der andern zuströmt, und dadurch kann man die Oxydation in einigen Kapellen beschleunigen, in andern verzögern.

Erzeugt sich die Glätte zu rasch, als dass sie in dem Maafse von der Kapelle absorbirt werden könnte, oder ist sie zu dickflüssig, was daraus entstehen kann, dass entweder der Ofen zu kalt ist oder andere gleich-

Digitized by Google

zeitig gebildete Oxyde ihre Schmelzbarkeit vermindert haben, so häuft sie sich nach und nach auf dem Bleibade an, erstlich als ein Ring am Rande, der aber bald die ganze Oberfläche überzieht. Die Probe wird matt und zeigt keine Bewegung mehr; man sagt dann, sie sey ersäuft. Verfährt man achtsam bei der Operation, so ist es fast immer möglich, diesem Uebel vorzubeugen, wenn man im Moment, wo sich die ersten Anzeigen davon einstellen, die Temperatur der Kapelle erhöht, entweder indem man sie weiter in den Hintergrund schiebt, oder dadurch, dass man den Zug im Ofen verstärkt und gleichzeitig den Zutritt der Luft zur Muffel durch theilweises Verschliefsen derselben mittelst einiger glühenden Kohlen verringert. Oft lässt sich eine ganz ersäufte Probe wieder herstellen. Fast immer ist es dazu hinreichend, dieselbe unter Abhaltung der Luft stark zu erhitzen, was man durch Verschliefsung des Ofens und Verstärkung des Feuers bewerkstelligt. Erlaubt der Gang der übrigen Proben nicht das Verschliefsen der Muffel, so muss man die ersäufte Kapelle mit glühenden Kohlen umgeben, und sie sogar mit einer solchen Kohle, von der man die Asche abgeblasen hat, bedecken. Hat man Ursache, zu glauben, dass es die Menge fremder Oxyde sey, welche die Dünnflüssigkeit der Glätte verringert, so fügt man der Probe eine neue Dosis Blei hinzu. Endlich kann man auch eine ersäufte Probe noch benutzen, wenn man sie als eine vorgängige Verschlackung ansieht. In diesem Falle zieht man die Kapelle, nachdem man sie stark erhitzt hat, heraus, zerschlägt sie nach dem Erkalten, nimmt das Metallkorn auf, reinigt es wohl, indem man mit einem Hammer gelinde daraufklopft und in Wasser reibt, und unterwirft es nun einer abermaligen Kupellation. Wenn sich übrigens eine ersäufte Probe nur schwierig wiederherstellen lässt, darf man das Resultat nicht als sehr zuverlässig betrachten, und es ist daher nothwendig, dasselbe durch einen neuen Versuch zu prüfen.

Zöge man das Probekorn (*bouton de retour*) unmittelbar nach dem Blick aus der Muffel, so würde es leicht spratzen (*rocher, végeter*), d. h. sich bekleiden mit warzenförmigen Unebenheiten und kristallinischen Aesten, die aus seiner Oberfläche hervorschiefsen. Das Spratzen, das, besonders wenn das Korn grofs ist, leicht Verluste herbeiführen kann, rührt davon her, dass das plötzlich erkaltete Silber sich oben auf mit einer festen Rinde bedeckt, welche, indem sie sich zusammenzieht, einen Druck auf das noch flüssige Innere ausübt, so dass dieses sich zuletzt mit Gewalt einen Ausweg bahnt, theils auch davon, dass das Silber, so lange es flüssig ist, Sauerstoff absorbirt, den es beim Erkalten wieder entweichen lässt *). Zuweilen ist das Spratzen so stark, dass ein Theil des Silbers als Körnchen in die Höhe geschleudert wird, und natürlich dann verloren geht. Man muss daher die Probe nach dem Blick noch einige Augenblicke im Ofen stehen lassen und sie nach und nach dem Mundloch der Muffel näher bringen, bevor man sie herauszieht, damit die Erkaltung allmälig und langsam geschehe. Diese Vorsichtsmafsregeln sind indess fast überflüssig, wenn das Korn nicht gröfser als etwa ein starker Nadelknopf ist.

Ob die Probe wohl abgetrieben sey, ersieht man am Korn. Es muss auf seiner Oberfläche keine Unebenheiten zeigen, wohl abgerundet seyn, eine weifse und helle Farbe besitzen, unten eine kristallinische Oberfläche haben und sich leicht von der Kapelle ablösen; ist es dagegen unten glänzend, oben dunkel, und haftet es ganz und gar nicht an der

*) Siehe den Artikel: Absorption, S. 56.

Digitized by Google

Kapelle, so enthält es Blei. Ist das Silberkorn flach, sind seine Ränder scharf und zeigt es auf der Oberfläche graue Flecken, so war zu der Probe zu wenig Blei genommen worden.

Nach dem Erkalten der Kapelle nimmt man das Korn mit einer Zange heraus, untersucht es mit einer Lupe und reinigt es mit einer Kratzbürste (von dünnem Messingdraht) unten von der etwa noch anhängenden Glätte. Dann ist es zur Wägung fertig.

Von dem Gewichte des Silberkorns muss man indess die Menge des Silbers abziehen, welches das zum Abtreiben angewandte Blei bereits enthielt. Niemals ist das Blei ganz frei von Silber; das ärmste daran enthält noch 0,00001 bis 0,0001; man muss daher seinen Silbergehalt kennen. Zuweilen kupellirt man neben der Probe eine Portion des angewandten Probirbleis, die genau eben so grofs ist, als die der Probe hinzugesetzte, und legt das dabei erhaltene kleine Silberkorn (*témoin*) mit den Gewichten in die eine Wagschale, um so beim Wägen des Silberkorns der Probe direct deren Silbergehalt zu erfahren.

Es ist indess immer gut, ein möglichst silberfreies Probirblei anzuwenden. Sehr rein ist das Villacher Blei. Hat man dasselbe nicht, so kann man ein gutes Probirblei nach Hjelms Vorschrift bereiten, nach welcher man Glätte in einem Thontiegel (der mit Glasfluss inwendig glasurt ist) schmelzt und, wenn sie in vollem Flusse ist, zu mehren Malen mit Kohlenpulver bestreut. Durch dies Verfahren wird ein Theil des Bleis reducirt, das sich niedersenkt und das Silber gröfstentheils an sich reifst. Wenn man daher die Operation zu rechter Zeit unterbricht, nach dem Erkalten den Regulus herausnimmt und die übriggebliebene Glätte für sich in einem Kohlentiegel reducirt, so bekommt man einen Bleiklumpen, der zwar nicht ganz frei von Silber ist, aber doch sehr wenig davon enthält.

Um die vom Probirblei erforderlichen Quantitäten (Schweren) mit Leichtigkeit abwägen zu können, pflegt man dasselbe zu körnen und die Körner zu sieben, damit sie von gleicher Gröfse seyen; letzteres ist nöthig, wenn man viele Proben auf einmal zu machen, und deshalb nicht Zeit zum Abwägen hat. Man bestimmt dann die Bleimenge durch Maafs.

Silberverlust. Die Kupellation giebt nicht in aller Strenge den Feingehalt einer Silberlegirung an. Es findet immer ein Verlust statt, und dieser Verlust ist allemal beträchtlicher, als bei der ähnlichen Operation im Grofsen, welche man die Treibarbeit nennt*), weil man dabei einen bedeutenden Theil der gebildeten Glätte ablaufen, und nicht von dem Kapellenheerde absorbiren lässt, weshalb die absorbirende Fläche im Verhältniss zu der kupellirt werdenden Masse nicht so grofs genommen wird, als bei dem Abtreiben im Kleinen. Man kann also aus den Resultaten einer Kupellation im Kleinen keinen richtigen Schluss auf die Ausbeute der Treibarbeit ableiten. Der Silberverlust entspringt aus drei Ursachen: der Verflüchtigung, der Oxydation und der Eindringung des Silbers in Gestalt kleiner Körner in die Vertiefungen der Kapelle.

Dass beim Abtreiben Silber verflüchtigt wird, erhellt daraus, dass man eine nicht unbedeutende Menge desselben in allen Staubtheilchen findet, die sich auf dem Ofen und im Schornstein ablagern. Das Silber ist schon an sich flüchtig, und wird es noch mehr in seiner Verbindung mit Blei; es wird von den Bleidämpfen mit fortgerissen, und findet sich unter dem pulverigen Produkte, welches man Bleirauch nennt und

*) Siehe S. 85.

Digitized by Google

durch Oxydation jener Dämpfe in der Luft gebildet wird. Dieser Verlust ist indess unbedeutend, denn selten enthält der Bleirauch mehr als 0,0001 Silber, und beim Abtreiben im Kleinen verflüchtigt sich höchstens 0,02 bis 0,03 Blei.

Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass ein Theil des Silbers, welches man in den zum Abtreiben benutzten Kapellen findet, als Oxyd darin vorhanden ist; denn kein Theil ihrer Masse ist frei davon, und man findet es selbst bis zum Boden. Ueberdies ist bekannt, das das Bleiweifs, welches aus einem mit Bleiglätte bereiteten essigsauren Bleioxyd durch Fällung mit Kohlensäuregas dargestellt ist, Silber enthält, und dass man selbst eine merkliche Menge dieses Metalls in dem schwefelsauren Bleioxyd findet, welches durch Fällung eines solchen essigsauren Bleioxyds mit Alaun erhalten worden ist. An den Kapellen, die zum Abtreiben gedient haben, bemerkt man, dass sie in der Mitte silberreicher sind, als gegen den Umfang hin, und dass sich unter dem Metallkorn immer ein hellgelber Fleck findet, der Silberoxyd zu seyn scheint.

Der bedeutendste Verlust entspringt aber daraus, dass das Silber und seine Legirungen mit Blei die Eigenschaft besitzt, als ungemein kleine Körner in die Poren der Kapelle einzudringen. Dieser Verlust ist um so gröfser, je lockerer die Masse der Kapelle ist. Bei einer und derselben Menge Silber schwankt er bei verschiedenen Proben nach der Natur der Legirung und nach den Umständen, unter denen diese Proben ausgeführt sind, so dass es nicht möglich, ihn mittelst Berichtigungstafeln genau in Rechnung zu nehmen. Dieser Verlust wächst mit der angewandten Bleimenge, ohne ihr jedoch proportionirt zu seyn.

Beim Abtreiben silberreicher Substanzen ist der Verlust im Verhältniss zur wirklichen Silbermenge nicht beträchtlich, wiewohl immer sehr merkbar; man schätzt ihn bei den in Künsten gebräuchlichen Silberkupferlegirungen im Durchschnitt auf 0,003. Bei silberarmen Substanzen, wie z. B. beim Bleiglanz und andern im Grofsen kupellirt werdenden Mineralien, steigt er aber gewöhnlich auf 0,05.

Die Menge, in welcher eine silberhaltige Substanz zur Probe zu nehmen ist, richtet sich nach dem Silbergehalt. Enthält sie mehr als 0,8 Silber, so nimmt man gewöhlich 0,5 Grm., enthält sie weniger als 0,8, ohne indess silberarm zu seyn, so steigert man diese Menge (*prise d'essai*) auf 1 Grm.; von silberarmen Mineralien nimmt man 5 bis 10 Grm.

Gröfse der Kapellen. Aus Erfahrung weifs man, dass eine Kapelle ein fast dem ihrigen gleiches Gewicht an Glätte zu absorbiren vermag. Von dieser Thatsache ausgehend, kann man die zweckmäfsige Gröfse der Kapelle bestimmen, sobald man im Voraus weifs, wie viel Blei man zu einer Probe anzuwenden habe. Man kann indess von einer Kapelle weit mehr als ihr Gewicht an Glätte einsaugen lassen, wenn man sie auf ein Häufchen Knochenasche setzt; wenn dann die Kapelle mit Glätte gesättigt ist, schwitzt letztere durch und zieht sich in die Knochenasche ein. Man pflegt indess dies Mittel selten anzuwenden, weil man dabei ein Ersäufen der Probe zu befürchten hat, selbst wenn man stärker wie gewöhnlich feuert und weniger Luft giebt.

Einfluss fremder Metalle. Die verschiedenen Metalle, welche in der abzutreibenden Legirung befindlich sind, verschlacken sich desto rascher, je oxydirbarer sie sind. Diejenigen, welche viel Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, häufen sich demnach in den ersten Portionen der Glätte an, und machen diese dadurch weniger schmelzbar, und oft unfä-

Digitized by Google

hig, von der Kapelle absorbirt zu werden. Deshalb bieten die Kupellationen zu Anfange immer mehr Schwierigkeiten dar, als nach Verlauf einer gewissen Zeit. Gegen das Ende besteht die Glätte aus fast reinem Bleioxyd, und kann nur Kupferoxyd enthalten. Eisen, Zinn, Zink u. s. w. oxydiren sich mit solcher Schnelligkeit, dass man Legirungen, die einen bedeutenden Antheil von ihnen enthalten, nicht ohne Ersäufung der Probe abtreiben kann.

Das Ansehen der zu einer Probe benutzten Kapelle liefert Anzeigen über die Natur des mit dem Silber legirt gewesenen Metalls. Reines Blei färbt die Kapelle strohgelb mit einem Stich ins Citronengelbe. Wismuth färbt sie strohgelb mit einem Stich ins Orangegelbe. Kupfer färbt sie grau, schmutzig roth oder braun, je nach seiner Menge. Eisen giebt schwarze Schlacken, welche sich zu Anfang der Operation bilden und den Rand der Kapelle einnehmen. Das Zinn liefert eine graue Schlacke und ersäuft die Probe allemal, wenn es in bedeutender Menge zugegen ist. Zink hinterlässt auf der Kapelle ein gelbliches Häufchen, giebt eine sehr leuchtende Flamme und verursacht Verluste, indem es Silber theils in Dampfgestalt fortführt, theils in kleinen Tröpfchen fortschleudert. Antimon und ein Ueberschuss von schwefelsaurem Blei geben Schlacken, gelb wie Glätte, und bereiten Risse in der Kapelle; wenn sie aber nicht in grofser Menge vorhanden sind, werden sie nach und nach von der Glätte absorbirt.

Abtreiben mittelst Wismuth. Schon Dufay fand ums Jahr 1727, dass das Wismuth statt des Bleis zum Abtreiben angewandt werden könne, und seit der Zeit haben Pott, Geoffroy d. J., Sage und Chaudet versucht, es in die Probirkunst einzuführen. Man bedient sich desselben indess selten, nicht nur weil es sehr theuer ist, sondern auch, weil es mehre Unbequemlichkeiten mit sich führt, die beim Blei nicht vorkommen. Die bedeutendste derselben entspringt aus der grofsen Flüchtigkeit des Wismuths, was zur Folge hat, dass das Metallbad in ein wahres Sieden geräth, und dadurch oft Tröpfchen umhergespritzt werden. Ueberdies giebt das Wismuth seinen Legirungen eine gröfsere Flüssigkeit als das Blei, und dadurch dringen sie leichter in die Poren der Kapellen ein und veranlassen immer einen beträchtlichen Silberverlust. Diese Verluste sind so grofs, dass es bei zwei gleichen Kupellationen mit Wismuth fast unmöglich ist, zwei gleiche Silberkörner zu erhalten. Zuweilen ist bei den Kupellationen mit Wismuth der scheinbare Verlust geringer, als bei den Kupellationen mit Blei; allein der wirkliche Verlust ist bei ersteren immer gröfser. Dies rührt davon her, dass das kupellirte Silber immer einen gröfseren Antheil vom Wismuth als vom Blei zurück hält. Kersten kupellirte 0,9 Grm. Silber und 0,05 Grm. Kupfer mit 4,0 Grm. Wismuth, und erhielt ein Probekorn von 0,895 Grm. Dieses, abermals mit 2 Grm. Blei kupellirt, reducirte sich auf 0,877 Grm. Bei diesem Versuche betrug demnach der totale Verlust 0,023 Grm., wiewohl der scheinbare bei der ersten Kupellation nur 0,005 Grm. betragen hatte. Mittelst Reduction und Kupellation fanden sich in der ersten Kapelle 0,018 und in der zweiten 0,005 Grm. Silber, in Ganzen also 0,023, was gleich ist dem totalen Verlust. Die mit Wismuth kupellirte Legirung hielt also etwa 0,013 von diesem Metall zurück. Chaudet hat durch zahlreiche Versuche ausgemittelt, dass man diesen Uebelständen abhelfen kann, wenn man bei niederer Temperatur abtreibt und die Kapellen dichter macht, als gewöhnlich, in dem Verhältniss, dass sie bei gleicher Gröfse sechs Fünftel von letzteren wiegen. Solche dichtere

Digitized by Google

Kapellen verschafft man sich, wenn man die Knochen stärker als gewöhnlich glüht, ihr Pulver durch ein feineres Sieb gehen lässt, den Teig weniger anfeuchtet und stärker einstampft.

Bei den Kupellationen mit Wismuth ist das Metallbad weniger abgerundet als bei den Proben mit Blei. Die leuchtenden Punkte auf der Oberfläche glänzen minder stark, die Bewegung der Masse ist weniger rasch, der Blick ist hervortretender und kommt rascher zu Stande, das Silberkorn ist nicht immer ganz rund, spratzt selten, kristallisirt niemals und haftet zuweilen etwas an der Kapelle.

Da das Wismuthoxyd ein viel besseres Flussmittel ist, als das Bleioxyd, so gebraucht man, um eine gleiche Menge fremder Metalle in die Kapelle zu führen, viel weniger, etwa halb so viel Wismuth als Blei.

Unreines oder das im Handel vorkommende Wismuth darf nicht zum Abtreiben angewandt werden, weil es sehr flüchtige Substanzen, wie Arsenik, Schwefel u. s. w., enthält, die sich in der Hitze mit grofser Schnelligkeit entwickeln und ein beträchtliches Umherspritzen in kleinen Körnchen veranlassen. Es ist daher nöthig, das käufliche Wismuth vorher zu reinigen. Dazu giebt es zwei Wege:

1) *Die Röstung.* Man schmilzt das Wismuth in einem grofsen Röstscherben bei Zutritt der Luft, und nimmt das auf seiner Oberfläche gebildete Oxyd fortwährend mit einem eisernen Haken ab. Wenn sich eine hinreichende Menge von dem Oxyd gebildet hat, sind Schwefel, Arsenik und alle sehr oxydirbaren Metalle abgeschieden. Man sammelt nun den metallischen Rückstand, reinigt ihn sorgfältig und schmilzt ihn entweder in einem irdenen Tiegel mit etwas Kohle, oder besser in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Tiegel. Dies Schmelzen ist nöthig, weil das Wismuth, wie fast alle Metalle, nach dem Rösten mit Oxyd durchzogen ist. Statt des Röstscherbens kann man sich auch einer Kapelle bedienen; Das Bad bleibt alsdann beständig entblöfst, weil das geschmolzene Oxyd in dem Maafse, als es gebildet wird, in die Kapelle zieht.

2) *Schmelzung* in einem Tiegel, nachdem es zuvor zerstückelt und mit einem Zehntel seines Gewichts an Salpeter gemengt worden ist. Es werden dadurch alle Beimengungen und ein Theil des Wismuths oxydirt, und der Rückstand, der jetzt rein ist, braucht nur noch in einem ausgefütterten Tiegel umgeschmolzen zu werden.

Abtreiben silberhaltiger Substanzen im Speciellen.

Silber und Blei. — Legirungen aus diesen beiden Metallen, gleichviel in welchem Verhältniss, lassen sich unmittelbar und ohne Schwierigkeit einer Kupellation unterwerfen. Erhitzt man sie im Moment des Blicks ein wenig stark, so bleiben nur Spuren vom Blei beim Silber. Im Durchschnitt enthält das durch Kupellation aus Blei gewonnene Silber ein Procent von ersterem Metall. Durch eine zweite bei hoher Temperatur und mit starkem Luftstrom unternommene Kupellation, welche man das **Feinbrennen** (*raffinage*) nennt, kann man ihm noch mehr, aber doch nicht alles Blei entziehen.

Silber und Kupfer. Die Kupellation der Legirungen von Kupfer und Silber kommt am häufigsten vor und ist wegen ihrer Wichtigkeit für den Handel mit edlen Metallen am sorgfältigsten studirt. Sie lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, weil das Kupferoxyd niemals so rasch gebildet wird, als dass es nicht von der gleichzeitig entstandenen Glätte mit in die Kapelle geführt werden könnte. Damit dies

Digitized by Google

aber geschehe, ist ein gewisses Verhältniss von Blei erforderlich, und die Richtigkeit dieses Verhältnisses macht daher einen Hauptpunkt bei diesen Proben aus. Man würde bei einer jeden Legirung dieser Art immer eines guten Erfolges sicher seyn können, wenn man das Maximum von Blei anwendete, d. h. so viel als zur Kupellation einer der Silberprobe gleichen Gewichtsprobe reinen Kupfers erforderlich ist; allein da der Silberverlust mit der Dauer der Operation und mit der Masse der oxydirten Stoffe wächst, so ist es wesentlich, nicht mehr Blei, als gerade nöthig ist, anzuwenden. Eine lange Erfahrung hat gelehrt, dass das Silber vermöge seiner Verwandtschaft zum Kupfer desto mehr Blei gebraucht, je mehr Silber die Legirung enthält, und dass die erforderliche Bleimenge nach der Temperatur verschieden ist.

Schon sehr früh hat man die zu Kupfer-Silber-Legirungen erforderlichen Bleimengen auszumitteln gesucht. Eine der ältesten Bestimmungen in dieser Hinsicht enthält die folgende vom Metallurg Erker gegebene Tafel:

16 Theile Silberkupfer, bestehend aus		erfordern Theile Blei	Verhältniss des Kupfers zum Blei
Silber	Kupfer		
15,5	0,5	64	1 : 128
15	1	96	1 : 96
14	2	128	1 : 64
12 — 13	4 — 3	160	1 : 40 — 53
9 — 12	7 — 4	224	1 : 32 — 54
4 — 8	12 — 8	240	1 : 20 — 30
1 — 4	15 — 12	256	1 : 16 — 21

Genauere Angaben verdanken wir D'Arcet. Sie sind von Versuchen entnommen, bei denen ein Ofen angewandt wurde, der, bei verschlossener Thür, vorn in der Muffel 8°, hinten 21° und in der Mitte, wo vorausgesetztermafsen die Proben stehen, 12° des Wedgewoodschen Pyrometers zeigte:

Gehalt von 100 Theilen der Legirung an		Erforderliche Bleimenge auf 100 Theile der Legirung	Verhältniss des Bleis zum Kupfer
Silber	Kupfer		
100	0	30	
95	5	300	1 : 60
90	10	700	1 : 70
80	20	1000	1 : 50
70	30	1200	1 : 40
60	40	1400	1 : 35
50	50	16 — 1700	1 : 32
40	60	16 — 1700	1 : 27
30	70	16 — 1700	1 : 23
20	80	16 — 1700	1 : 20
10	90	16 — 1700	1 : 18
00	100	16 — 1700	1 : 16

Es ist merkwürdig, dass, wenn die Legirung weniger als 0,5 Silber enthält, bei jedem Kupfergehalt dieselbe Menge Blei erforderlich ist. Schmilzt man reines Silber auf einer Kupelle, so bedarf dasselbe, um es

Digitized by Google

wohl zu einem Korn zu vereinigen, eines Bleizusatzes. Wendet man weniger als drei Zehntel Blei an, so ist das Korn schlecht geformt und die Glätte scheidet sich erst bei bedeutend verstärkter Hitze ab, wodurch denn ein beträchtlicher Verlust entsteht. Nimmt man dagegen mehr als drei Zehntel Blei, so geht zwar die Kupellation leicht von statten, allein der Verlust ist wegen der längeren Dauer der Operation noch gröfser. Diese Verhältnisse variiren übrigens, wie bereits erwähnt, mit der Temperatur. Hr. Chaudet hat gefunden, dass, wenn zum Abtreiben einer Legirung von 0,9 Silber in der Mitte der Muffel 5 Theile Blei nöthig sind, vorne 10 und hinten nur 3 Theile erfordert werden.

Das Verhältniss des von der Glätte in die Kapelle gezogenen Kupfers hängt nicht blos von der Temperatur ab, sondern auch bei einer und derselben Temperatur von dem Verhältniss des Kupfers zum Blei. Karsten führt hierüber folgende Erfahrungen an:

Auf die Kapelle gesetzte Kupfer-Theile	Blei-Theile	Zurückgebliebenes Kupfer Theile	Verhältniss des Kupfers zum Blei	1 Theil Kupfer erforderte zum Vertreiben Theile Blei
40	40	31,5	1 : 1	5
40	80	28,5	1 : 2	7,1
40	120	24,5	1 : 3	7,7
40	160	19,75	1 : 4	7,9
40	200	15,5	1 : 5	8,1
40	240	10,5	1 : 6	8,15
40	280	5,9	1 : 7	8
40	320	3,5	1 : 8	8,7
40	360	2,25	1 : 9	9,5
40	400	0,5	1 : 10	10,1
40	420	0	1 : 10,5	10,5

Man sieht hieraus, dass das Blei von einem Fünftel bis zu einem Zehntel seines Gewichts an Kupfer in die Kupelle führt. Noch viel weniger Blei bedarf man, wenn man die Kupellation in der Weise vornimmt, dass die Legirung während der ganzen Operation reich an Kupfer bleibt, was geschieht, wenn man das Blei in kleinen Dosen zusetzt, nach Maafsgabe wie es durch die Oxydation verschwindet. Schmilzt man z. B. eine aus 4 Th. Kupfer und 1 Th. Silber bestehende Legirung mit 10 Th. Blei, und setzt nach und nach kleine Dosen von letzterem hinzu, so gebraucht man von diesem im Ganzen nur 35 Th., während man nach dem gewöhnlichen Verfahren 90 bis 105 Th. gebraucht haben würde. Das Verhältniss des Kupferoxyds in der Glätte muss demnach in jedem Augenblicke variiren, und zwar steigen, wenn man eine aus Blei und vielem Kupfer bestehende Legirung kupellirt. Nach Karsten ist dies Verhältniss zu Anfang der Operation 0,13, gegen das Ende aber 0,36 oder mehr als ein Drittel.

Aus den so eben gegebenen Tafeln erhellt, dass man, um eine Silberkupferlegirung wohl abtreiben zu können, zuvor deren Silbergehalt (Feingehalt) annähernd kennen müsse. Diese Kenntniss verschafft man sich mittelst der Probirnadeln (*touchaux*), dünner Stifte, die in bekannten Verhältnissen aus Silber und Kupfer zusammengesetzt sind. Man macht nämlich auf dem Probirstein (*pierre de touche*), einem abgeschliffenen Kieselschiefer oder Trapp, einen Strich mit der abzutreibenden Legirung, und daneben einen Strich mit mehren der Probirnadeln.

Digitized by Google

An der Gleichheit der Farbe der Striche erkennt dann ein geübtes Auge leicht, mit welcher der Probirnadeln die Legirung wenigstens annähernd in ihrer Zusammensetzung übereinkommt. In Deutschland, wo die Mark à 16 Loth das übliche Silbergewicht ist, wendet man ein Sortiment von 16 Probirnadeln an, von denen die erste aus reinem Silber, die zweite aus 15 Th. Silber und 1 Th. Kupfer, die dritte aus 14 Th. Silber und 2 Th. Kupfer u. s. w., und die letzte aus 1 Silber und 15 Kupfer besteht.

Beim Probiren der Kupfer-Silber-Legirungen nimmt man für gewöhnlich an, dass der Silberverlust bis auf 0,005 steige, allein dieser Verlust ist veränderlich, und verhältnissmäfsig desto gröfser, je silberarmer die Legirung ist. Die französische Münz-Commission hat nach angestellten Versuchen die folgende Tafel berechnet:

Silbergehalt d. Legirung		Verlust oder Unterschied	Silbergehalt d. Legirung		Verlust oder Unterschied
richtiger	durch Kupellation gefunderer		richtiger	durch Kupellation gefundener	
1000	998,97	1,03	500	495,32	4,68
975	973,24	1,76	475	470,50	4,50
950	947,50	2,50	450	445,69	4,31
925	921,75	3,25	425	420,87	4,13
900	896,00	4,00	400	396,05	3,95
875	870,93	4,07	375	371,39	3,61
850	845,85	4,15	350	346,73	3,27
825	820,78	4,22	325	322,06	2,94
800	795,70	4,30	300	297,40	2,60
775	770,59	4,41	275	272,42	2,58
750	745,48	4,52	250	247,44	2,56
725	720,36	4,64	225	222,45	2,55
700	695,25	4,75	200	197,47	2,55
675	670,27	4,73	175	173,88	2,12
650	645,29	4,71	150	148,30	1,70
625	620,30	4,70	125	123,71	1,29
600	595,32	4,68	100	99,12	0,88
575	570,32	4,68	75	74,34	0,66
550	545,32	4,68	50	49,56	0,44
525	520,32	4,68	25	24,78	0,22

Diese Zahlen sind übrigens nicht immer gleich; sie schwanken nach den Umständen, unter denen kupellirt worden ist. Zwei Proben, von derselben Silberbarre genommen und von demselben Probirer gemacht, können um 4 bis 5 Tausendstel verschieden seyn. Tillet hat auch bemerkt, dass die Kapellen doppelt so viel Silber enthalten, als bei dem Abtreiben verloren gegangen ist; dies bestätigt, was bereits gesagt wurde, dass das Feinkorn niemals ganz reines Silber ist.

Diese Unvollkommenheit des Kupellirens hat die französische Regierung veranlasst, das von Gay-Lussac vorgeschlagene Probiren der Silberkupferlegirungen auf nassem Wege bei der Pariser Münzstätte einzuführen. Wir werden dies Verfahren unter dem Artikel Scheidung näher beschreiben.

Digitized by Google

Schwefelsilber. Man kann dieses geradezu, ohne Bleizusatz kupelliren; allein da es die gewöhnlichen Kapellen leicht durchdringt, so muss man dabei, nach Schlüter, Kapellen anwenden, die aus einem Gemenge von 2 Th. Ziegelmehl und 1 Th. Glaspulver verfertigt sind. Ueberdies darf dies Verfahren nicht für genau gehalten werden; weit besser ist es, die Probe in einer gewöhnlichen Kapelle mit Zusatz von Blei vorzunehmen.

Bleiglanz (Schwefelblei). Silberhaltiger Bleiglanz lässt sich unmittelbar der Kupellation unterwerfen, sobald er ganz rein ist oder nicht mehr als 0,02 bis 0,03 fremde Substanzen, als Schwerspath, Eisenkies u. s. w., enthält; von Quarz kann er gar noch mehr enthalten. Streng genommen ist es möglich, diese Operation ohne allen Zusatz vorzunehmen; sie ist dann eine wahre Röstung bei hoher Temperatur. Es kommt ein Zeitpunkt, wo das Metallbad keinen Schwefel mehr enthält, und wenn dann das durch die Röstung gebildete schwefelsaure Bleioxyd das geschmolzene Blei umgiebt, ohne es zu bedecken, so kann die Probe ohne Unfall abgetrieben werden, und man erhält ein wohl abgerundetes Silberkorn. Allein fast immer dehnt sich die Rinde vom schwefelsauren Bleioxyd über den gröfsten Theil des Bades aus, und das Feinkorn findet sich eingehüllt von Schlacken oder an ihnen festsitzend.

Diese Uebelstände vermeidet man durch Zusatz einer gewissen Menge Blei zum Bleiglanz. Daraus entspringen mehre Vortheile, nämlich folgende: 1) Es bildet sich ein Unterschwefelblei, welches bei der Ofenhitze in einen teigigen Fluss geräth und, da es mehr Blei und weniger Schwefel als der Bleiglanz enthält, sich minder ungestüm röstet und leichter schmelzbare Schlacken bildet. 2) Ist das Unterschwefelblei minder flüchtig als der Bleiglanz, und deshalb ein Verlust durch Sublimation oder Umherspritzen weniger zu befürchten. 3) Nimmt das Bad einen gröfseren Raum ein, und daher ist die Schlacke von schwefelsaurem Bleioxyd entfernter von der Mitte, wo sich das Silberkorn absetzt, kann dies folglich nie bedecken. Diese Schlacke wird nach und nach fast gänzlich durch die Glätte in die Kapelle geführt, desto schneller und leichter, je mehr Glätte sich bildet, d. h. je mehr Blei vorhanden ist.

Um aus dem Bleiglanz ein Unterschwefelblei zu bilden, reicht es hin, dasselbe mit einer gleichen Gewichtsmenge Blei zu versetzen. Da aber die Kapellen, in welche eine grofse Menge schwefelsauren Bleioxyds eindringt, leicht Risse bekommen, so ist es besser, 1,5 bis 2 Th. Blei auf 1 Th. Bleiglanz zu nehmen.

Um diese Operation auszuführen, wenn die Kapelle heifs ist, bringt man das Gemenge mittelst einer Zange vorsichtig in die Kapelle. Das Gemenge muss in Bleifolie gewickelt und mit den Fingern zu einem Kügelchen im Durchmesser von der Gröfse der Kapelle geformt werden, auch muss man einen Streifen Bleifolie daran lassen, woran man es mit der Zange anfassen könne. Das Gewicht der einhüllenden Folie muss mit zu dem Gewichte des übrigen Bleis gerechnet werden. Man kann auch blos den Bleiglanz in Bleifolie einwickeln, und das übrige Blei zuvor in der Kapelle schmelzen. Um dem durch Decrepitation etwa veranlassten Verluste vorzubeugen, muss der Bleiglanz sehr fein gepulvert, besser noch in einem Achatmörser sehr fein zerrieben werden.

Sobald das Gemenge in die Kapelle gebracht ist, verschliefst man die Muffel, um es zu schmelzen. Die Masse sinkt zusammen, es bildet sich das Unterschwefelblei, und schwimmt auf dem Blei, das auf dem

Digitized by Google

Boden fliefst. Wenn Alles die Temperatur der Kapelle erreicht hat, giebt man Luft, um zu oxydiren, allein anfangs in geringer Menge und mit Vorsicht, weil sonst eine zu lebhafte Verbrennung, ja ein Funkensprühen eintreten würde, was leicht Verluste nach sich ziehen könnte. Das Bad raucht stark und bleibt eine Zeitlang bedeckt mit einer gewölbten, dicken und festen Rinde, die aber bald einsinkt und dünner wird. Wenn der Rauch klar geworden und man kein Funkensprühen mehr zu fürchten hat, muss man der Probe heifs thun, und selbst heifser als bei den gewöhnlichen Kupellationen, damit die Glätte schmelzen könne und im Stande sey, von dem anfangs gebildeten schwefelsauren Bleioxyd die möglich gröfste Menge in die Kapelle zu treiben. Bald darauf zieht sich die bis dahin das Bad bedeckende Kruste zurück und lässt in der Mitte ein Theil entblöfsten Bleies sehen. Die nun sehr reichlich entstehende Glätte löst immer mehr von der Kruste auf, bis endlich die Oberfläche des Bleis davon ganz frei ist. Von nun an ist der Gang der Kupellation von der des reinen Bleis nicht verschieden.

Zu Anfange der Operation reagirt das basisch schwefelsaure Bleioxyd, welches sich bildet, auf das nicht zersetzte Schwefelblei, wobei es zu neutralem schwefelsauren Bleioxyd und selbst noch weiter reducirt wird, unter Bildung von metallischem Blei und Entbindung von schwefligsaurem Gase. Unterbricht man die Kupellation in dem Moment, wo die letzten Spuren vom Schwefel verschwinden, so findet man, dass der Bleiglanz 0,5 bis 0,6 seines Gewichts an Blei verloren hat, und dass das Bad bedeckt ist mit einer Kruste schwefelsauren Bleioxyds, welches nur wenig überschüssiges Bleioxyd enthält. Das schwefelsaure Bleioxyd beträgt etwa 0,3, d. h. viel weniger, als beim Rösten des Bleiglanzes in niederer Temperatur entsteht, weil hiebei keine Reaction des Schwefelbleis auf schwefelsaures Bleioxyd stattfindet. Die directe Kupellation des Schwefelbleis gelingt immer sehr gut, vor Allem, wenn man nicht nöthig hat, zu dichte Kapellen anzuwenden; sie ist unter allen Probirungsweisen dieser Substanz diejenige, welche am meisten Silber giebt.

Selensilber und Selenblei. Beide Substanzen verhalten sich beim Abtreiben wie die entsprechenden Schwefelverbindungen. Selenblei, gemengt mit dem doppelten Gewicht Blei, ist selbst viel leichter zu kupelliren, als der Bleiglanz, ohne Zweifel, weil das selenigsaure Bleioxyd in der Temperatur der Muffel viel leichter schmelzbar ist, als das schwefelsaure.

Schwefelkupfer kann unter Zusatz des doppelten Gewichts Blei direct abgetrieben werden. Die Operation geht sehr rasch; es bildet sich auf der Oberfläche eine Schlacke, die aber bei stärkerer Erhitzung verschwindet. Die Kapelle reifst niemals, und wird bis zur Mitte schwarz gefärbt. Bei Anwendung von 4 bis 5 Th. Blei geschieht die Kupellation mit der gröfsten Leichtigkeit, und es bleibt niemals eine Spur von Schlacke auf der Kapelle. Diese Leichtigkeit der Kupellation des Schwefelkupfers mit so wenig Blei, während das Kupfer 16 Th. davon erfordert, hängt offenbar davon ab, dass das Schwefelkupfer, welches nicht vom Blei zersetzt wird, weit verbrennlicher ist als das Kupfer. Es erzeugen sich keine Schlacken, weil sich wenig schwefelsaure Salze bilden, und weil das Kupferoxyd mit Bleioxyd eine schmelzbare und leicht in die Kapelle eindringende Verbindung bildet.

Fahlerz. — Unter den mit diesem Namen bezeichneten Silbererzen giebt es einige, die sich geradezu kupelliren lassen; allein da die

Digitized by Google

Kapellen dabei oft Risse bekommen, so ist das Resultat nie recht zuverlässig, und man thut daher besser, mit einer Verschlackung anzufangen. Das Fahlerz von St. Marie-aux-Mines lässt sich mit 2 Th. Blei abtreiben; allein die Kapelle bleibt dann fast ganz mit Schlacken erfüllt. Mit 4 bis 6 Th. Blei geht die Probe ziemlich gut. Es findet dann eine grofse Entwicklung von Arsen unter flammender Verbrennung statt; die Masse wird auf einige Zeit teigig, allein allmälig hellt sich das Bleibad auf, und die Operation geht wie gewöhnlich von Statten. Bei der raschen Entwicklung von Arsen ist man leicht einem Silberverlust ausgesetzt.

Chlorsilber. Dasselbe lässt sich leicht kupelliren; allein man kann nicht verhüten, dass es vor seiner Zersetzung zum Theil in die Kapelle eindringe, und überdies verflüchtigt sich auch eine geringe Menge. Der Verlust durch Infiltration steigt bis auf ein Viertel des Silbers.

Abtreiben des Goldes.

Die goldhaltigen Substanzen, welche der Kupellation fähig sind, bestehen entweder aus ähnlichen Erzen, wie die bereits angeführten Silbererze, oder aus Legirungen des Goldes mit Blei, Antimon, Quecksilber und Kupfer. Von den ersteren gilt Alles, was bereits beim Silber gesagt worden ist; in Betreff der letzteren werden die folgenden Bemerkungen ausreichen.

Gold und Blei. Legirungen aus diesen beiden Metallen lassen sich wie die entsprechenden Silberlegirungen abtreiben. Die Operation ist minder schwierig und erfordert weniger Vorsichtsmafsregeln, weil das Gold nicht flüchtig ist und es auch viel weniger als das Silber Neigung hat, in die Poren der Kapellen einzudringen. Ueberdies ist das Korn nicht dem Spratzen unterworfen. Man muss diese Kupellation bei höherer Temperatur als die des Silbers anstellen, und besonders im Moment des Blicks das Feuer rasch verstärken, weil dadurh das Gold um so reiner ausfällt.

Gold und Kupfer. Legirungen aus Gold und Kupfer kann man wie die aus Silber und Kupfer der Kupellation unterwerfen; allein da das Gold eine sehr grofse Verwandtschaft zum Kupfer besitzt, so ist zur Oxydation des letzteren, wenn es mit Gold verbunden ist, eine weit gröfsere Menge Blei erforderlich, als im Fall seiner Legirung mit Silber. Diese Bleimenge ist indess verschieden nach der Temperatur und nach dem Goldgehalt der Legirung. Für gewöhnlich nimmt man an, dass bei gleichem Feingehalt und unter ähnlichen Umständen zum Abtreiben des Goldes zwei Mal so viel Blei als zu dem des Silbers erfordert werde. (S. die Tafel S. 78.) Um Gold, welches 0,1 Kupfer enthält, zu kupelliren, bedarf man daher bei dem gewöhnlichen Ofen wenigstens das 14fache an Blei. Es schadet selbst nicht, etwas mehr anzuwenden, weil dies den Goldverlust nicht vergröfsert. Wie viel Blei man aber auch anwenden möge, so behält doch das Gold eine sehr kleine Menge Kupfer, die man ihm durch wiederholtes Abtreiben nicht entziehen kann. Diesen Kupfergehalt kann man, da er sehr gering ist, beim Probiren von Erzen vernachlässigen, nicht aber beim Probiren von Legirungen. Da nun die Erfahrung gelehrt hat, dass die Gegenwart von Silber die Abscheidung des Kupfers vom Golde sehr befördert, und da es selten eine Gold-Kupferlegirung giebt, die nicht etwas Silber enthielte, welches bestimmt werden müsste, so setzt man noch so viel Silber hinzu,

Digitized by Google

dass 3 Th. desselben auf 1 Th. Gold der Kupferlegirung kommen. Nach diesem Zusatz wird die Legirung mit der nöthigen Menge Blei abgetrieben und von dem erhaltenen Korn das zugesetzte Silber abgezogen.

Der Silberzusatz richtet sich übrigens nach dem Goldgehalt der Legirung; enthält diese 0,997 bis 0,999 reines Gold, so muss das angegebene Verhältniss von Silber und Gold, welches man die Quartierung nennt, angewandt werden; enthält die Legirung aber nur 0,200 bis 0,300 reines Gold, so reichen zwei Theile Silber gegen 1 Theil Gold aus. Die Menge des zuzusetzenden Bleis steht mit der Menge des zugesetzten Silbers im umgekehrten Verhältniss. Um die richtige Menge Silber und Blei hinzusetzen zu können, muss man den Goldgehalt der Legirung annähernd kennen; dazu gelangt man auf ähnliche Weise, wie beim Silber, indem man mit der Legirung auf einem Probirstein streicht, und den Strich hinsichtlich seiner Farbe mit dem Strich der Probirnadeln vergleicht. Die Probirnadeln bestehen zu diesem Zweck entweder aus Legirungen von Gold und Kupfer in bekannten Verhältnissen (sogenannter rother Karatirung), oder, falls die zu kupellirende Legirung Silber enthält, aus bekannten Legirungen von Gold, Silber und Kupfer (gemischter Karatirung). Diejenige Nadel, die gleichen Strich wie die Legirung giebt, hat, wenigstens annähernd, auch gleiche Zusammensetzung mit dieser. Zuweilen stellt man bei Gold-Kupferlegirungen diese vorläufige Probe auf die Weise an, dass man mit der Legirung einen zwei Linien langen und anderthalb Linien breiten Strich auf dem Probirstein macht, und denselben mittelst einer Federfahne mit einer Flüssigkeit, bestehend aus 98 Th. Salpetersäure von 1,340 Dichte, 2 Th. Salzsäure von 1,173 Dichte und 25 Th. destillirten Wassers, benetzt. Legirungen von mehr als 0,750 Goldgehalt werden bei einer Temperatur von 10 bis 12° C. von dieser Säure nicht angegriffen; enthalten sie aber weniger Gold, so bräunen sie sich, die Säure löst unter Annahme einer blauen Farbe Kupfer auf, und wenn man sie sanft abwischt, bleibt auf dem Steine eine mehr oder weniger in die Augen fallende Goldhaut zurück. Nach der Färbung der Säure und dem Glanz der Goldhaut kann ein Geübter den Goldgehalt der Legirung annähernd festsetzen. Wer aber diese Uebung nicht hat, muss diese Probe mit dem Strich einiger Probirnadeln wiederholen, bis er eine findet, deren Strich sich hiebei eben so verhält.

Silber und Gold lassen sich natürlich durch die Kupellation nicht trennen. Wenn also die Legirung aus Gold und Kupfer ursprünglich Silber enthielt, oder ihr zum leichteren Abtreiben des Goldes Silber zugesetzt wurde, muss das nach der Kupellation erhaltene Korn durch die Scheidungsmethode mit Salpetersäure (Scheidung durch die Quart, die Quartierung oder Quartation) weiter zerlegt werden.

Gold, Silber, Platin und Kupfer. Die Gegenwart des Platins in einer Legirung macht die Abscheidung der unedlen Metalle, namentlich des Kupfers, durch die Kupellation sehr schwierig; sie scheint sogar unausführbar zu seyn, sobald die Legirung neben dem Kupfer nur Gold und Platin enthält. Es ist durchaus nothwendig, dass Silber vorhanden sey. Sobald also dieses fehlt, muss man ihm eine gewisse Menge, etwa das Doppelte von dem Gewichte des Goldes und Platins, hinzusetzen, und die Kupellation mit einem zweckmäfsigen Zusatz von Blei bei stärkster Hitze vornehmen. Der Bleizusatz richtet sich nach der Zusammensetzung der Legirung und nach der Temperatur. Die Abscheidung des Kupfers ist vollständiger und der Silberverlust geringer, wenn

Digitized by Google

man bei starker Hitze mit der kleinstmöglichen Bleimenge kupellirt, als wenn man umgekehrt bei geringerer Hitze viel Blei anwendet. Chaudet hat untersucht, wie viel Blei die folgenden Legirungen:

	I.	II.	III.
Gold . . .	0,100	0,020	0,005
Platin . . .	0,100	0,200	0,300
Silber . . .	0,250	0,580	0,595
Kupfer . . .	0,550	0,200	0,100

zu ihrer Kupellation erfordern. Bei Nro. I. fand er, dass die Abscheidung des Kupfers fast vollständig war, wenn er 20 Th. Blei bei 12° Pyrometer anwandte, dass bei 21° P. ein Silberverlust stattfand, dass aber dennoch diese Temperatur und blofs 14 Th. Blei zu einer vollständigen Kupellation erfordert werden. Nro. II. erforderte 21° P. und 8 Th. Blei. Nro. III. machte 30 Th. Blei und die höchste Temperatur der Muffel nothwendig; allein dennoch war es unmöglich, alles Kupfer abzuscheiden, selbst bei noch gröfserem Bleizusatz. Will man die letzten Spuren des Kupfers entfernen, so muss man das erhaltene Probekorn abermals mit einer kleinen Bleimenge kupelliren; allein dabei verliert man immer etwas Silber. Soll kein Blei zurückbleiben, so ist es jedenfalls nöthig, das Korn nach beendigter Kupellation noch einige Zeit in der Muffel zu lassen.

Gold- und Silberlegirungen, die Platin enthalten, bieten bei der Kupellation eigenthümliche Kennzeichen dar. Giebt man nicht sehr starke Hitze, so fliefst die Probe nicht, und man erhält ein abgeplattetes Korn. Diese Wirkung ist schon sichtbar, wenn Platin und Gold in dem Verhältniss 2 zu 100 stehen. Im Moment wo die Kupellation einer solchen Legirung zu Ende geht, ist die Bewegung langsamer; die Farbenstreifen sind weniger zahlreich, dunkler und länger andauernd, als ohne Anwesenheit des Platins; das Korn entblöfst sich nicht und wird nicht glänzend, wie bei den Gold- und Silberlegirungen, bleibt vielmehr matt. Ist die Probe gut gelungen, so ist das Korn am Rande dicker und weniger abgerundet, als bei den gewöhnlichen Proben, und auf der Oberfläche, die ganz oder stellenweise kristallinisch ist, matter weifs, etwas ins Gelbe fallend. Alle diese Kennzeichen kommen noch zum Vorschein, wenn auch das Gold nur 0,01 Platin enthält.

II. Abtreiben im Grofsen.

Die Operation, durch welche man im Grofsen das Silber aus silberhaltigem Blei (Werk, Werkblei, Reichblei, *Plomb d'oeuvre*) abscheidet, die Treibarbeit, ist wesentlich nicht von dem Abtreiben oder Kupelliren im Kleinen verschieden; nur lässt man dabei die Glätte nicht von dem Schmelzgefäfs absorbiren, und bedient man sich auch nicht der Muffel, sondern eines eigenen Ofens, Treibofens, in welchem die Werke unmittelbar der Flamme eines daneben unterhaltenen Feuers ausgesetzt werden. Die Einrichtung eines solchen Treibofens ersieht man aus Taf. I, Fig. 16 und 17; erstere stellt ihn im lothrechten, letztere im wagerechten Durchschnitt vor. Der wesentlichste Theil desselben ist der runde, flach schüsselförmige Boden, Treibheerd, der aus drei Theilen besteht: aus der Schlackensohle *a*, dem Ziegel- oder Lehmheerd *b* und dem eigentlichen Treibheerd *c*, der die Stelle der Kapelle vertritt. Die aus einer lockern Schlackenschicht gebildete Sohle dient zur Aufnahme der aus dem Heerde schwitzenden Feuchtigkeit, die

Digitized by Google

durch Oeffnungen (Abzüchte) in der Fundamentmauerung abgeleitet werden muss, damit sie sich nicht in die Höhe begebe. Den eigentlichen Treibheerd pflegte man früher, wie die Kapellen, aus Holz- und Knochenasche zu verfertigen; seit etwa dreifsig Jahren wendet man aber allgemein eine weniger poröse Masse an, ein Gemenge von Kalk und Thon, welches man Mergel nennt, oder Dolomit, oder auch irgend einen thonhaltigen Kalkstein.. Dies Material wird gepulvert, gesiebt, mit Wasser zu einem Teig von zweckmäfsiger Consistenz angeknetet, dann schichtweise auf den Ziegelheerd gebracht und mit eisernen Stampfen so fest gestampft, dass der Heerd nach dem Trocknen keine Eindrücke von den Fingern annimmt, und zuletzt mit Leinwandbauschen glatt gerieben. Man giebt der Oberfläche des Heerdes gewöhnlich die Gestalt eines Kugelsegments, und macht nur, bald in der Mitte, bald mehr nach dieser oder jener Seite, eine Vertiefung (Spur), welche den Zweck hat, dass sich das abgetriebene Silber darin sammle.

Ringsum ist der Heerd mit einer etwa einen Fufs hohen Mauer *h* (dem Heerdkranz) umgeben, auf welchem eine aus Eisenstäben und Eisenblech oder aus Eisenstäben und Eisendraht zusammengefügte und inwendig mit einer drei bis vier Zoll dicken Lage von feuerfestem Thon ausgefütterte Kuppel *k* (Treibhut, Treibkappe, Treibhaube) ruht. Diese Treibhaube kann mittelst einer Kette durch einen Krahn abgehoben und aufgesetzt werden, und die Fugen zwischen ihr und dem Heerdkranz werden vor Beginn der Treibarbeit mit feuerfestem Thon dicht verstrichen. Ehemals wendete man statt der beweglichen Hauben feste, massive Gewölbe an, die aber wegen ihrer mehrseitigen Unvortheilhaftigkeit gegenwärtig meist aufser Gebrauch gekommen sind.

Dicht am Treibofen steht der Windofen, auf dessen Rost *d* mit Holz (Reifsbündeln), Torf oder Steinkohlen geheizt wird. Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *e* in den Heerdraum, streicht über die Bleimasse hin in den in mehre Kanäle getheilten Fuchs *k*, und durch diesen in den Schornstein *l*, wo zur Regulirung des Feuers ein Schieber *m* angebracht ist. Da der Rauch immer silberhaltige Bleidämpfe mit sich führt, so ist in manchen Hütten die Einrichtung getroffen, dass die zum Abzug für die Flamme und den Rauch bestimmte Oeffnung mit einer Esse verbunden ist, die den Rauch im Kammern leitet, wo er die beigemengten Oxydtheile absetzen muss.

Zur Beförderung der Oxydation des Bleis wird, sobald es im Fluss ist, ein fortwährender Luftstrom über dasselbe hingeleitet. Dazu hat der Heerdkranz etwa im Niveau der Feuerbrücke und um den vierten Theil des Ofenumfangs von dieser entfernt (S. Fig. 16, Taf. I.) zwei mit Formen (Kannen) ausgesetzte Oeffnungen *pp*, welche zur Aufnahme der Düsen eines Gebläses bestimmt sind. Damit der Wind nicht auf einen Punct, sondern möglichst gleichförmig auf die ganze Oberfläche der Bleimasse wirke, sind vor den Formen bewegliche, nach unten aufschlagende, leichte eiserne Scheiben (Schnepper) *t*, aufgehängt, welche von dem Winde gehoben werden müssen; auch pflegt man unter dem Formblatt einen eisernen Keil anzubringen, der in dem Maafse, als er weiter vorgeschoben wird, dem Winde eine mehr herabgeneigte Richtung giebt. Die letztere Vorrichtung ist deshalb zweckmäfsig, weil in dem Maafse, als das Blei sich oxydirt und die Glätte abfliefst, die Oberfläche der fliefsenden Masse fortwährend sinken muss.

Der wesentlichste Unterschied zwischen dem Abtreiben auf der Ka-

Digitized by Google

pelle und der Treibarbeit im Grofsen besteht darin, dass bei letzterer die fliefsende Glätte nur zum kleinsten Theil durch Infiltration in den Heerd, vielmehr der Hauptmasse nach durch Ablaufen fortgeschafft wird. Deshalb macht man auch den Heerd aus einer weit dichteren Masse als die Kapellen, jedoch auch aus keiner ganz undurchdringlichen, weil die Erfahrung gelehrt hat, dass ohne einen gewissen Grad von Porosität und Absorptionsfähigkeit des Heerdes die Treibarbeit nicht wohl von Statten geht. Bis zu einer gewissen Tiefe wird allemal der Heerd mit Glätte durchzogen (diese mit Glätte durchzogene Schicht wird in Deutschland ebenfalls *Heerd* genannt), allein diese Tiefe darf nicht zu grofs seyn, und es lässt sich diejenige Treibarbeit für die gelungenste halten, bei welcher das Verhältniss der eingezogenen Glätte zur abgelaufenen das kleinstmögliche ist. Das Ablaufen der Glätte ist für die Treibarbeit von derselben Bedeutung, wie beim Kupelliren das Einsaugen derselben durch die Kapelle. Die richtige Leitung dieses Vorgangs, von dem wesentlich mit der Erfolg der Treibarbeit abhängt, erfordert eine Oeffnung, die man nach Belieben tiefer legen kann, da die Oberfläche der auf dem Heerde fliefsenden Masse keinen unveränderlichen Stand behält, sondern im Fortgange der Operation beständig sinkt. Zu dem Ende besitzt der Ofen in seinem Heerdkranz eine Oeffnung *g*, Glättloch oder Ofenbrust genannt; diese wird anfangs bis zum höchsten Stand, den die eingeschmolzenen Werke auf dem Heerde einnehmen, mit der mürben, aber doch hinlängliche Festigkeit besitzenden Heerdmasse verschlossen, und darauf in letzterer mittelst eines eisernen Hakens (Glätthakens) ein Paar Rinnen (Glättgassen) ausgefurcht, so tief als es das Niveau der flüssigen Masse in jedem Augenblick erheischt. Aus diesen Glättgassen geschieht nun das Ausfliefsen des flüssigen Bleioxyds. Das Glättloch *g* (Fig. 16, Taf. I.) liegt bisweilen der Feuerbrücke, häufiger und zweckmäfsiger den Kannen gegenüber; besonders im letzteren Falle ist es eigentlich der aus den Kannen hervorströmende Wind, welcher die Glätte zur Glättgasse hinaustreibt, da man letztere, um ein völliges Entblöfsen des Bleis von der Glätte oder ein sogenanntes blankes Treiben zu verhüten, was zum guten Erfolg der Arbeit nothwendig ist, nie ganz bis auf das Niveau der flüssigen Masse austieft.

Die Treibarbeit wird damit begonnen, dass man die bestimmte Masse Werkblei in schüsselförmigen Stücken auf den angewärmten Heerd bringt, entweder auf einmal und von oben, wobei die Haube erst hernach auf den Heerdkranz niedergelassen wird, oder nach und nach, indem man anfangs so viel Werke auf den Heerd setzt als dieser fassen kann, und nun Werke nachträgt, in dem Mafse, als das Niveau der bereits eingeschmolzenen Werke sich senkt. Für den letzteren Fall befindet sich in dem Heerdkranz eine besondere Oeffnung, welche mit eisernem Futter ausgesetzt und durch eine eiserne Thür verschliefsbar ist. In dieser Oeffnung lässt man die nachzusetzenden Werke eine Zeitlang stehen, damit sie nicht kalt in den Ofen kommen, was ein Umherspritzen der flüssigen Masse verursachen würde. Nachdem die Werke hineingebracht, die Haube aufgesetzt und auf dem Heerdkranz mit Thon verschmiert ist, macht man Feuer in den Windofen und schreitet zum Einschmelzen (Weichfeuern) der Masse; erst wenn diese vollkommen im Fluss ist, bringt man die bis dahin mit Ziegeln zugesetzte Ofenbrust in Ordnung und ebnet sie bis zum Niveau der flüssigen Masse. Dann wird der auf der Masse schwimmende Abstrich (siehe diesen) durch die

Digitized by Google

Ofenbrust abgenommen, diese wieder zugesetzt, stärker gefeuert, und, sobald die Masse auf der Oberfläche in kochende Bewegung gerathen ist, das Gebläse eingehängt, die Brust geöffnet und der abermals entstandene Ueberzug (zweiter Abstrich, auch Abzug, schwarze Glätte genannt) wieder abgenommen. Bei unreinen Werken sieht man die Ueberzüge so lange als Abstrich an, bis die Glätte mit ihrer eigenthümlichen gelben Farbe zum Vorschein kommt, welche jedoch fast immer ausbleibt, sobald das Blei kupferhaltig ist. Nachdem der Abstrich genommen ist, wird das Feuer gleichmäfsig unterhalten, und die Glätte, welche sich um das geschmolzene Werk in einem 6 bis 8 Zoll breiten Ring (Glättrand) ansammelt, durch die Glättgasse abgelassen. Die Geschicklichkeit des Arbeiters (Treibers) besteht hauptsächlich darin, die Glättgasse unter vorsichtiger Behandlung, auf dass sie nicht reifse, immer im richtigen Niveau zu erhalten, damit die Glätte weder zu sparsam noch zu reichlich ausfliefse. Es ist nothwendig, dass die Glätte eine Zeitlang mit dem regulinischen Blei in Berührung bleibe, damit das in ihr enthaltene Silberoxyd von dem Blei wieder reducirt werde: es muss also die auf dem Treibheerde befindliche Masse nie ganz von der Glättdecke entblöfst werden, wenn die Glätte nicht viel Silber mit fortnehmen soll. Andererseits darf man aber auch die Glättdecke nicht zu stark werden lassen, weil sonst zu viel Glätte vom Rande der Masse aus in den Heerd ziehen (sich zu viel Heerd bilden), und daraus ebenfalls ein bedeutender Silberverlust entspringen würde; denn diese Glätte ist aus demselben Grunde, wie die zu schnell ablaufende, sehr silberhaltig. Aufser dem Ablassen der Glätte ist es noch die Windführung und die Temperatur des Ofens, von deren richtiger Leitung der Erfolg der Arbeit abhängt. Geht die Treibarbeit zu hitzig, so verfliegt viel Blei, und es dringt von der alsdann sehr dünnflüssigen Glätte viel in die Heerdmasse, besonders wenn man die Glätte langsam ablaufen lässt, und wenn man das Ablassen nicht langsamer betriebe, würde sie viel Silber mitnehmen. Geht andererseits die Arbeit zu kalt, so wird die Glätte nicht flüssig genug, als dass das in ihr enthaltene Silberoxyd vom Blei reducirt werden könnte, und es entsteht wiederum ein bedeutender Silberverlust. Die Hitze muss immer so stark seyn, dass die Glätte in einem ganz dünnflüssigen Zustande aus der Gasse abläuft, darf aber nicht über diesen Punkt erhöht werden. Erst gegen Ende der Operation, wenn das fliefsende Silber sich nur noch mit einem ganz schwachen und immer schnell wieder verschwindenden Häutchen von Bleioxyd überzieht, darf die Temperatur des Ofens bedeutend verstärkt werden. Das Entstehen und Verschwinden des Häutchens giebt sich durch ein Farbenspiel zu erkennen, welches man das Blicken des Silbers nennt. Dies Blicken ist der Punkt, bei dem man für gewöhnlich die Treibarbeit unterbricht, das Gebläse abhängt, das Feuer löscht, die Treibhaube abhebt und das in der Spur befindliche Silber, Blicksilber (*l'argent d'usine*) durch Besprengen mit kaltem Wasser abkühlt und mit dem Silberspiefs herausnimmt. In der Regel dauert eine Treibarbeit etwa 24 Stunden. Das Blicksilber ist keineswegs schon reines Silber, sondern enthält für gewöhnlich noch etwa 12 Procent Blei, mehr, wenn das Blicken bei niederer Temperatur, weniger, wenn es bei höherer Temperatur eintrat; die weitere Reinigung des Silbers wird aber nicht durch die Treibarbeit, sondern durch eine ähnliche Operation, welche man das Feinbrennen nennt, bewerkstelligt. Sehr silberarme Werke treibt man nicht einmal bis zu jenem Blicken ab, son-

Digitized by Google

dern concentrirt sie nur so weit, bis etwa von 100 Centnern 10 bis 15 Centner übrig geblieben sind, sammelt von diesen concentrirten Werken eine für den Ofen hinlängliche Menge, und vertreibt sie dann gemeinschaftlich bis zum Blicken des Silbers. Die erstere Treibarbeit nennt man dann das Armtreiben, die zweite das Reichtreiben.

Von der abgelassenen Glätte ist die einige Zeit nach dem Abstrich erhaltene die reinste; sie wird entweder für sich als Bleiglätte verkauft, oder wieder zu Blei reducirt (zu Glättblei verfrischt). Späterhin wird die Glätte immer silberhaltiger, und man pflegt sie daher für sich zu sammeln, zu Blei zu reduciren, und dies wiederum bis auf etwa ein Neunzigstel abzutreiben, wobei dann Kaufglätte und ein Rückstand (Reichblei) erhalten wird, der fast den ganzen Silbergehalt einschliefst. Die wegen ihres Silbergehalts nicht zum Verkauf bestimmte Glätte nennt man Vorschläge oder Scheidenglätte. Die Sonderung der Glätte in arme und reiche ist besonders bei silberreichen Werken nöthig, und muss vorgenommen werden, wenn kaum zwei Drittel der eingetragenen Werke vertrieben worden sind. Noch silberreicher als der Vorschlag ist, vermuthlich wegen seines Gehalts an Schwefelmetallen, der Abstrich, und deshalb wird auch er nicht in den Handel gebracht, sondern weiter verarbeitet. Endlich enthält auch der eingesogene Heerd, der bei einer guten Treibarbeit etwa einen oder anderthalb Zoll dick seyn muss, viel Silber, etwa sechs Loth auf den Centner, und wird dieserhalb, wie die beiden so eben genannten Producte, gleichfalls wiederum verfrischt. Ueberhaupt ist die Treibarbeit immer mit bedeutendem Verlust an Silber und an Blei verknüpft, der sich durch die Auffangung des Treibrauchs nur zum geringen Theil verhüten lässt. Man rechnet, dass 10 bis 20 Procent Blei, und auf den Centner Bleiabgang 2 bis 4 Loth Silber verloren gehen.

Das Feinbrennen, wodurch man die gänzliche Befreiung des Silbers von dem Blei und andern unedlen Metallen bezweckt, ist eine wahre Kupellation, da man die dabei gebildete Glätte nicht abfliefsen, sondern von den porösen Gefäfsen, in denen man die Schmelzung des Blicksilbers vornimmt, einsaugen lässt. Ein solches Gefäfs, Test genannt, besteht aus einem cylindrisch oder konisch geformten eisernen Ringe, der entweder eine Eisenplatte oder getrennt liegende Eisenstäbe zum Boden hat (demgemäfs Testscherbe oder Testring heifst), und mit einer anderthalb Zoll dicken Lage von Holz- und Knochenasche gefüttert ist. Auf einem Test wird das Blicksilber entweder vor dem Gebläse oder in einem muffelartigen Ofen unter einer Muffel ganz auf ähnliche Weise abgetrieben, wie im Kleinen die Silberprobe unter der Muffel eines Probirofens. Am vortheilhaftesten wird jedoch das Feinbrennen in dem sogenannten Feinbrennofen betrieben. Ein solcher Ofen unterscheidet sich nur dadurch von einem Treibofen, dass er kleiner als dieser ist, mit keinem Gebläse verbunden wird und kein Glättloch besitzt, da die Glätte in den Heerd zieht. Das Verfahren hiebei ist äufserst einfach. Nachdem man die erforderliche Menge des Blicksilbers auf den angewärmten Heerd gebracht und die Haube aufgesetzt hat, giebt man Feuer, erst starkes, dann schwaches, und zuletzt wieder starkes, lässt das fein gebrannte Silber im Ofen ausspratzen, hebt die Haube ab und nimmt das Brandstück heraus. Das dadurch gewonnene Silber nennt man Brandsilber (wenn es etwa noch $\frac{1}{5}$ Procent unedle Metalle enthält) oder Feinsilber. Auf einigen Hütten hat der Feinbrennofen statt der be-

Digitized by Google

weglichen Haube ein festes Gewölbe und statt des festen Heerdes einen beweglichen, nämlich einen Test, der durch eine Seitenöffnung in den Ofen geschoben wird. Eine solche Einrichtung besitzen auch die in England üblichen und zum Vertreiben sehr silberreicher Werke dienenden Treiböfen, nur dass noch ein Gebläse hinzukommt und die Teste zum Ablassen der Glätte mit Glättgassen versehen sind.

Abziehen (*Abstrahere — Abstraire*) heifst eine Flüssigkeit über einen Körper destilliren, damit dessen flüchtige Theile zugleich mit jener übergehen. Die Operation ist in den pharmaceutischen Laboratorien eine sehr gewöhnliche, und dient in der Regel dazu, Wasser oder Weingeist mit dem ätherischen Oele einer Pflanzensubstanz zu beladen. Geschieht die Destillation mit Weingeist, so heifst das Destillat abgezogener Geist (*Spiritus abstractus*).

Acacin s. Gummi.

Acanor (Fauler Heinze. — *Piger Henricus. — Athanor. — Athanar. — Fourneau des paresseux*). Ein in der alten Chemie sehr berühmter und gebräuchlicher, jetzt aber kaum noch üblicher Ofen, der den Zweck hatte, auf lange Zeit eine gleichförmige Hitze zu geben, ohne dass es nöthig war, häufig Brennmaterial nachzuschütten. Zu dem Ende besafs dieser Ofen, der sich im Uebrigen nicht von einem gemeinen Ofen unterschied, seitwärts einen Thurm, der in den Feuerheerd mündete und, nachdem dahin eine hinreichende Menge glühender Kohlen gebracht worden waren, bis oben an mit todten Kohlen gefüllt und darauf mit einem Deckel dicht verschlossen wurde. Diese Kohlen sanken nun nach, ohne wegen abgeschlossener Luft in dem Thurme selbst in Brand zu gerathen, und unterhielten auf diese Weise das Feuer in dem Ofen Stunden lang, jedoch wegen der Unregelmäfsigkeit des Nachsinkens keineswegs gleichförmig.

Acetal (Sauerstoffäther). Von Döbereiner entdeckt. Das Acetal ist eine farblose Flüssigkeit, dünnflüssig wie Aether, von eigenthümlichem, dem Salpeter- oder schweren Salzäther ähnlichen Geruch; es siedet bei 95,2° C. bei 27″,9‴ B. Sein specif. Gewicht bei 20° ist 0,823, es ist in 6 bis 7 Theilen Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar.

Man verfährt nach Döbereiner zu seiner Darstellung am besten auf folgende Weise. Man bringt über eine Schale mit Weingeist von 60 bis 80 pCt. ein Gestell an, auf welchem, einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit, einige Uhrgläser Platz haben, in die man Platinschwarz (S. Platinschwarz) schüttet; das Platinschwarz wird schwach mit Wasser befeuchtet. Ueber das Ganze stürzt man eine 12 bis 18 Zoll hohe Glasglocke, und zwar so, dass die an den Seitenwänden sich verdichtenden Dämpfe ohne Verlust in die Schale zurückfliefsen können. Die Glocke besitzt oben eine kleine Oeffnung, welche den Zutritt der Luft gestattet; das Ganze stellt man an einen nicht zu kühlen Ort.

Nach 14 Tagen oder drei Wochen ist der Weingeist von gebildeter Essigsäure sehr sauer geworden; man setzt kohlensauren Kalk zu und zieht ihn darüber ab. Das Destillat enthält Acetal, gemengt mit freiem Alkohol; es wird auf grobe Stücke Chlorcalcium gegossen, und nach Maafsgabe als sich die Flüssigkeit damit sättigt, scheidet sich das Acetal oben aufschwimmend ab. Durch weitere Digestion mit immer er-

Digitized by Google

neuertem Chlorcalcium bis dieses nicht mehr schmierig wird, erhält man es frei von Weingeist und Wasser.

Seine Zusammensetzung ist folgende:

	in 100 berechnet	gefunden		
8 C = 611,496	59,72	59,917	59,77	59,17
18 H = 112,316	10,97	11,222	11,58	11,29
3 O = 300,000	29,31	28,861	28,65	29,64
1023,812				

Man kann diesen Körper betrachten als eine Verbindung von

1 At. Essigsäure = 4 C + 6 H + 3 O und
3 - Aether = 12 C + 30 H + 3 O

16 C + 36 H + 6 O

Die Bildung des Acetals beruht auf der Oxydation von einem Theil des im Weingeist enthaltenen Wasserstoffs. Wenn man von 2 At. Alkohol = 8 C + 24 H + 4 O, 4 At. Wasserstoff und 1 At. Wasser (H_2O) hinwegnimmt, so bleibt 1 At. Acetal. Nach Döbereiner soll dieser Körper in alten Weinen, in dem Salpeteräther und schweren Salzäther enthalten seyn. Wenn man nach Duflos (Schw.-Seidels Jahrbuch LXIV, *p.* 468) eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure (1,240 specif. Gew.) und 4 Th. Alkohol der Destillation unterwirft, das Destillat mit seinem gleichen Gewicht Wasser vermischt, mehrere Wochen in einem lose verschlossenen Glase sich selbst überlässt, alsdann mit neutralem weinsauren Kali behandelt und mit Chlorcalcium von Wasser und Weingeist reinigt, so erhält man eine Flüssigkeit, die ein dem Acetal gleiches Verhalten zeigt: sie liefert durch kaustisches Kali keinen Salpeter, sondern essigsaures Kali. (Diese von Duflos für Acetal gehaltene Flüssigkeit ist Ameisenäther.) Durch weitere Einwirkung der Luft bei Berührung mit Platinschwarz wird das Acetal in Essigsäure verwandelt, seiner Formel nach nimmt es noch 6 At. Sauerstoff auf, und es entstehen 2 At. *Essigsäure* und 6 At. Wasser.

Bei Gegenwart von Luft und Kalihydrat verwandelt sich das Acetal unter Sauerstoffaufnahme in einen gelbbraunen harzähnlichen, in Weingeist und Aether löslichen Körper, dessen Zusammensetzung unbekannt ist; man erhält dieses Product in Menge, wenn man dem Weingeist, bei seiner Darstellung, Kali zusetzt; bei Behandlung von schwerem Salzäther oder eines Destillats von Braunstein, Schwefelsäure und Weingeist mit Kali, entsteht es ebenfalls, auch scheint es sich durch die Einwirkung der galvanischen Säule auf kalihaltigen Weingeist zu bilden. Die braune Farbe der Tinct. Kalina scheint davon herzurühren. Das Acetal wird von concentrirter Schwefelsäure zersetzt; die Mischung schwärzt sich unter Fällung einer braunschwarzen Materie.

Acetate s. essigsaure Salze, unter Essigsäure.

Acetometer hat man Vorrichtungen genannt, um zum technischen Behufe schnell den Säuregehalt eines Essigs zu ermitteln. Das einfachste Mittel hiezu würde das specifische Gewicht darbieten, wenn dieses immer dem Säuregehalt proportional ginge, sich hinreichend stark mit ihm änderte, von der Temperatur unabhängig wäre, nur vom Essigsäuregehalt und nicht auch vom Gehalt an andern Säuren und Pflanzenstoffen bedingt würde. Da aber dies Alles nicht der Fall ist, so ist es für diesen Zweck völlig unbrauchbar. Zweckmäfsiger ist es, Flüssigkeiten von bekanntem

Digitized by Google

Alkaligehalt anzuwenden, und in graduirten Röhren zu bestimmen, wie viel Maafse von denselben zur Sättigung eines Maafses von dem zu prüfenden Essig erforderlich sind. Völker bedient sich zu dem Ende des Kalkwassers, und bestimmt die Neutralität durch Lackmuspapier; Otto dagegen nimmt Ammoniakflüssigkeit und versetzt den Essig zuvor mit einer gewissen Menge Lackmustinctur von bekannter Stärke, an deren Bläuung er nun ersieht, wann mit dem Hinzufügen der Ammoniakflüssigkeit einzuhalten ist. Sehr genau kann auch die letztere Methode nicht seyn, da das Lackmus nicht immer von einerlei Beschaffenheit, besonders nicht immer von gleichem Alkaligehalt ist, die völlige Bläuung desselben schwer erkennbar bleibt, und die Ammoniakflüssigkeit, abgesehen davon, dass sie, wie die Essigsäure, ihr Volum mit der Temperatur verändert, nicht leicht immer von der Stärke darzustellen ist, für welche die Graduirung der Röhre entworfen ward. Ueberdies darf der Essig keine andere Säure als Essigsäure enthalten, wenn nicht der Gebrauch des Acetometers trüglich werden soll. In Fällen, wo es auf Genauigkeit ankommt, ist es daher immer anzurathen, den Essigsäuregehalt eines Essigs durch die strengeren chemischen Hülfsmittel zu bestimmen.

Achat (Agat. — *Achates.* — *Agathe*). Ein wesentlich aus Kieselerde bestehendes und schicht- oder stellenweise mannichfach gefärbtes Mineral, das meistens in Kugelgestalt die Blasenräume von Mandelsteinen ausfüllt, auf Gängen in Gneifs und Porphyr vorkommt, und sich auch als Geschiebe findet.

Die Achatkugeln bestehen aus concentrischen Lagen mehrer an Farbe, Durchsichtigkeit u. s. w. verschiedener Arten von Chalcedon, die sich successiv auf die Wände jener Blasenräume abgesetzt haben, und häufig in ihrer Mitte noch eine Höhlung einschliefsen, die zur Bildung von Quarzkristallen und nierenförmigen oder tropfsteinartigen Gestalten von Chalcedon Anlass gegeben hat. In der Regel betrachtet man den Achat als ein Gemeng von Chalcedon, Carneol, Hornstein, Jaspis, Feuerstein, Heliotrop u. s. w., Mineralien, die, nach Ansicht einiger Mineralogen, sämmtlich nur zusammengesetzte Varietäten des (wasserfreien) Quarzes sind, deren Verschiedenheit hauptsächlich in der Gröfse und Reinheit der kleinen und unvollkommen ausgebildeten Individuen beruht. Das mannichfaltige und zuweilen sehr schöne Ansehen, welches der Achat durch seine verschieden gefärbten und geformten Zonen bekommt, ist Veranlassung, dass er häufig geschliffen, polirt und als Schmuckstein zu verschiedenen Zwecken angewandt wird. Zu Oberstein in der Rheinpfalz, wo sich besonders schöne und grofse Achate finden, werden daraus Mörser, Schalen, Teller u. s. w. geschliffen. Die verschiedene Form der farbigen Zonen hat zur Unterscheidung von Stern-, Band-, Trümmer-, Festungs-, Landschaftsachat u. s. w. Veranlassung gegeben. Was man dagegen isländischen Achat nennt, ist Obsidian. Der Name Achat soll von dem Flusse Achates (jetzt Dirillo oder Cantera) in Sicilien abstammen, an dessen Ufer dies Mineral angeblich zuerst gefunden worden ist.

Der Achat besitzt die Eigenschaft, wenn er mit Oel geschliffen oder gekocht worden ist, sich bei Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure in einigen Schichten schwarz zu färben, während andere ihre natürliche Farbe behalten oder weifser werden, wodurch denn ein sehr angenehmer Constrast hervorgerufen wird. Diese Schwärzung beruht auf einer Verkohlung des in die ersteren Schichten eingedrungenen Oels, wie es unter Anderm die dabei stattfindende Entbindung von schwefliger Säure

Digitized by Google

beweist. Das Verfahren, den Achat auf diese Weise zu färben, ist lange Zeit in Indien und Deutschland ein Geheimniss der Steinschleifer gewesen, bis Mac Culloch zeigte, worauf es beruht. Demselben verdankt man auch den Aufschluss über die ebenfalls lange in Indien üblich gewesene Kunst, Achat und Carneol mit sehr feinen weifsen Linien zu verzieren; sie besteht nach ihm darin, dass man den Stein mit einer Lage kohlensauren Natrons überzieht, und damit in einem Ofen unter einer Muffel glüht. Es bildet sich dadurch ein weifses, trübes Email, das eben so hart ist als der Stein, und zuweilen mit Glück zur Verfertigung von Kameen angewandt worden ist. Bei dem Carneole, einem nur in Farbe, Zeichnung und andern unwesentlichen Dingen vom Achat verschiedenen Minerale, hat übrigens schon Dufay im ersten Drittel des vorigen Jahrhunderts die Erfahrung gemacht, dass man ihm durch Glühen mit einem Eisenoxyd enthaltenden Kitt beliebige Zeichnungen geben könne, da die damit bekleideten Stellen weifs werden. Diese Entfärbung rührt, wie neuerdings Gaultier de Claubry gezeigt hat, davon her, dass der Färbestoff des Carneols organischer Natur ist, und durch das Eisenoxyd in der Hitze verbrannt wird; als derselbe gepulverten Carneol mit Kupferoxyd in einer Porzellanröhre glühte, bekam er eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Der Feuerstein, der Rosenquarz und einige andere hieher gehörige Minerale sind bekanntlich auch durch organische Stoffe gefärbt.

Achioti s. Orlean.

Achirit s. Dioptas.

Achmit s. Akmit.

Acidimetrie. Unter diesem hin und wieder gebrauchten Worte versteht man die Lehre von der Bestimmung des wahren Säuregehalts einer wässerigen Säure, ohne Hinzuziehung der analytischen Hülfsmittel. Der Wege hiezu giebt es mehre, und im Grunde sind es alle physikalischen Eigenschaften, wie specifisches Gewicht, Siedpunct, Spannkraft der Dämpfe, Lichtbrechungsvermögen, Elektricitätsleitung u. dgl., welche, wenn sie einmal ihrem Grade nach für Säuren von verschiedener Stärke festgesetzt worden sind, zur Erkennung dieser Stärke in andern Fällen dienen können. Die leichteste Anwendung gestattet das specifische Gewicht, und man hat daher für die wichtigeren Säuren Tafeln ausgearbeitet, die den den verschiedenen Graden der Dichtigkeit entsprechenden Säuregehalt in Procenten angeben; allein eine grofse Genauigkeit lässt sich aus den schon beim Acetometer angeführten Gründen hiebei nicht erreichen. Weit vorzüglicher ist unstreitig die Methode, gemessene Quantitäten der verdünnten Säure durch gemessene Quantitäten alkalischer Flüssigkeiten von bekanntem Alkaligehalt, z. B. durch Barytwasser, zu sättigen; wo es indess mehr auf eine scharfe als schnelle Bestimmung des Säuregehalts ankommt, wird es immer rathsam seyn, die eigentlich analytischen Verfahrungsarten eintreten zu lassen.

Acidität. Die Sauerheit, die Eigenschaft, auf der Zunge einen sauren Geschmack hervorzurufen. Körper, welche diese Eigenschaft besitzen, nennen wir Säuren, allein nicht alle Säuren schmecken sauer; dazu ist erforderlich, dass sie auflöslich seyen. Unlösliche Säuren, wie Antimon- und Wolframsäure, haben keine Wirkung auf unser Geschmacksorgan, und die löslichen Säuren schmecken häufig desto saurer, je löslicher sie sind. Bernsteinsäure schmeckt saurer, als die un-

Digitized by Google

löslichere Benzoësäure. Indess steht die Sauerheit keineswegs immer im geraden Verhältniss zur Auflöslichkeit, und es giebt Säuren, die löslich sind, ohne sauer zu schmecken. So schmeckt die Tellursäure blofs metallisch, die arsenige Säure herb, scharf metallisch und hinterher süfslich, die Schwefelwasserstoffsäure süfslich, die Jodsäure scharf und zusammenziehend, die Jodwasserstoffsäure frisch, bitter, scharf und reizend. Ueberhaupt haben alle Säuren, welche sauer schmecken, aufser dem eigentlich sauren Geschmack, einen Beigeschmack, der nach der Natur der Säure verschieden ist. Säuren, deren Radicale Metalle sind, besitzen in der Regel etwas von dem, was man Metallgeschmack nennt. Die Sauerheit ist immer mit der Fähigkeit, blaue Pflanzenfarben zu röthen, verknüpft; allein letztere findet sich auch bei Säuren, die, wie die bereits angeführten, nicht sauer schmecken, ja zeigt sich selbst bei einigen unauflöslichen Säuren, wenn man sie in frisch gefälltem Zustande mit feuchtem Lackmuspapier bedeckt. Eben so wenig steht die Sauerheit im Verhältniss zur Sättigungskraft der Säure; die Kohlensäure, die zu ihrer Sättigung fast doppelt so viel Alkali als die Schwefelsäure erfordert, ist doch unvergleichlich weniger sauer, als die letztere. Eher liefse sich sagen, dass der saure Geschmack der Begleiter einer starken Verwandtschaftskraft der Säuren sey, und in der Regel findet er sich auch bei den kräftigen Säuren, sobald sie nur löslich sind, in hohem Grade. Von dem sauren Geschmack ist ursprünglich der Begriff der Säure entlehnt; seitdem man aber mit Erweiterung der Chemie dahin geführt worden ist, Alles das eine Säure zu nennen, was sich mit Alkalien verbindet, ja selbst nicht umhin kann, in jeder Verbindung ohne Ausnahme den einen Bestandtheil als Säure zu betrachten, hat die Sauerheit aufgehört, ein wesentliches und nothwendiges Kennzeichen der Säuren zu seyn.

Im allgemeinen Sinne versteht man unter Acidität den Inbegriff dessen, was einen Körper oder eine Verbindung zu einer Säure stempelt. Nach der Entdeckung des Sauerstoffs sah man allgemein den Sauerstoff als das Aciditätsprincip an, und daher wurde auch diesem Körper in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systems der Name Oxygen oder säurezeugender Stoff beigelegt. Die spätere Entdeckung der Wasserstoffsäuren, so wie die noch neuere der Schwefelsalze und die vielen besonders in Betreff der organischen Verbindungen gemachten Erfahrungen haben diese Ansicht völlig umgestofsen. Mit eben dem Rechte, mit welchem der Sauerstoff als das säurezeugende Prinzip angesehen worden ist, lässt sich derselbe auch als alkalibildendes betrachten, und nur so viel scheint allgemeine Regel zu seyn, dass, wenn sich ein Körper in mehren Verhältnissen mit Sauerstoff verbindet, die niedrigen Verbindungen Basen, die darauf folgenden zuweilen indifferente Körper, und die höheren Säuren sind. Dieselbe Eigenschaft besitzt aber auch, wie Berzelius gezeigt hat, der Schwefel, und aufser ihm vermuthlich noch mancher andere Körper einfacher oder zusammengesetzter Natur. Beim heutigen Standpunct der Wissenschaft ist es eben so schwierig, zu sagen, was eine Säure sey, als von welchem ihrer Bestandtheile eine Verbindung ihre Acidität erhalte. Viele Erscheinungen deuten gar darauf hin, dass der Säurecharakter nur ein relativer sey, erst beim Zusammenbringen zweier Stoffe erregt werde, wie wir denn wissen, dass es Metalloxyde giebt, wie z. B. Telluroxyd und Molybdänsäure, die sich gegen starke Alkalien wie Säuren, und gegen starke Säuren wie Alkalien verhalten. Eine vollkommene, auf die Zusammensetzung der Körper ge-

Digitized by Google

gründete chemische Nomenclatur, an die freilich für jetzt noch nicht gedacht werden kann, würde sich demnach in der Benennung der Verbindungen des Beisatzes: Säure oder Base, ganz zu enthalten haben.

Ackererde s. Dammerde.

Aconitin. Organische Salzbase, entdeckt von Hesse in den *Aconitum napellus L.* Sie ist in dem Kraut an eine Säure gebunden, deren Natur unbekannt ist.

Zu seiner Darstellung werden die trocknen scharfen Blätter mit Weingeist, am besten in einer Realschen Presse, ausgezogen, und der Auszug mit Kalkhydrat versetzt; das Aconit bleibt hierbei in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst. Nach der Scheidung von dem entstandenen Niederschlag durch Filtriren wird die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch aller Kalk als Gyps niederfällt. Der Weingeist wird durch Destillation theilweise wiedergewonnen, und der Rückstand (unreines schwefelsaures Aconitin) mit Wasser versetzt; durch gelindes Verdunsten entfernt man den Rest an beigemischtem Weingeist, und fällt das unreine Aconitin durch kohlensaures Kali.

Der Niederschlag, zwischen Papier gepresst, in Weingeist gelöst und durch Blutlaugenkohle entfärbt, giebt beim Abdampfen reines Aconitin. Eine weitere Reinigung und Entfärbung lässt sich bewerkstelligen, wenn man es aufs Neue an Schwefelsäure bindet, das schwefelsaure Salz durch Kalkhydrat zerlegt, und aus dem Niederschlag das Aconitin mit Aether auszieht.

Das reine Aconitin kristallisirt aus wässerigem Weingeist in weifsen Körnern, oder es bleibt beim Abdampfen der Auflösung an der Luft als eine farblose, glänzende, durchsichtige Masse zurück; es ist geruchlos, sein Geschmack ist anfangs bitter, dann scharf und kratzend; sehr giftig, erweitert die Pupille, reagirt alkalisch, neutralisirt die Säure vollkommen; es ist luftbeständig, schmilzt leicht, ohne sich zu verflüchtigen, und liefert bei weiterem Erhitzen ammoniakhaltige Zersetzungsproducte.

Das Aconitin ist in 50 Theilen heifsem, in 150 Theilen kaltem Wasser löslich; die heifse Auflösung setzt beim Erkalten nichts ab; es ist in Weingeist und Aether löslich. Platinchlorid fällt die Lösungen nicht. Das Atomgewicht ist nicht bekannt.

Eine Vereinfachung der Darstellung, besonders eine Methode, welche gröfsere Ausbeute gäbe, würde der Medizin ein kostbares Arzneimittel verschaffen.

Aconitinsalze. So viel aus den Versuchen Hesse's hervorgeht, sind diese Salze leichtlöslich im Wasser und Weingeist, nicht kristallisirbar, nicht zerfliefslich, sehr bitter und scharf. Die Alkalien schlagen aus der concentrirten Auflösung Aconitin in Gestalt eines weifsen Pulvers nieder.

Aconitsäure. Man hat Grund, zu vermuthen, dass in dem Aconit. napellus oder Störkeanum eine eigenthümliche Säure enthalten sey. Bennerscheidt (Brandes Archiv, XXXI, 193) erhielt aus dem zur Honigdicke abgedampften Saft dieser Pflanzen ein farbloses, schwer lösliches Salz von octaedrischer Form, dessen Base Kalk war. Die Säure, die hierin an Kalk gebunden war, wurde weder abgeschieden oder sonst charakterisirt, so dass weitere Untersuchungen gründlicherer Art über ihre Natur entscheiden müssen. Nach neueren Untersuchungen ist diese Säure identisch mit der Equisetsäure (Maleinsäure von Pelouze).

Digitized by Google

Actinot s. Strahlstein, unter Hornblende.

Adam. Ein alchymischer, mit *Lapis philosophorum* synonymer Ausdruck.

Adepten hiefsen in früheren Zeiten die vollkommenen Meister in der Alchemie, die Glücklichen, welche sich rühmen durften, es bis zur Verfertigung des Steins der Weisen und der Panacee des Lebens gebracht zu haben. Wer diese beneidenswerthe Kunst noch nicht vollkommen inne hatte, hiefs blofs Alchymist, und wer gar nur erst ein Schüler darin war: Philosoph.

Adipocire s. Fettwachs.

Adler, weifser (*Aquila alba*). Der alchymische Name des Quecksilberchlorürs.

Adlerstein (Klapperstein. — Eisenniere. — *Lapis aetites* (Lat.). — *Fer oxydé géodique ou brun aetite, Fer réniforme* (Fr.). — *Kidney-shaped or reniforme Clay-Ironstone* (Engl.). — *Pane del Diavolo* (Ital.).) Ein Thoneisenstein (bestehend aus Eisenoxyd, Thonerde, Kieselerde und Wasser), in Gestalt von Kugeln, Nieren oder Knollen, die oft bedeutende Gröfse besitzen, inwendig hohl sind oder einen losen Kern einschliefsen (daher der Name Klapperstein), und in Lehm- und Thonlagern in sehr vielen Gegenden vorkommen. Ehemals gehörte der Adlerstein mit zum Arzneischatz. Der Name Adlerstein ist von der Fabel entlehnt, dass dieses Mineral sich im Neste des Adlers finde.

Adouciren (Anlassen. — Tempern. — *Adoucir*). Ein Verfahren, um Gusswaaren aus Roheisen, die, wie sie aus der Form kommen, eine ungemein harte Oberfläche haben, so zu erweichen, dass sie zur Bearbeitung mit dem Bohrer, Meifsel oder der Feile geschickt werden. Es besteht darin, dass man diese Waaren, mit Lehm und Kuhmist überstrichen, zwischen lockern Kohlen glüht, oder blofs in reinem trocknen Kiessand, oder auch in eignen gusseisernen, mit Kohlenstaub gefütterten Kapseln in Kuppelöfen. Feinere Gussstücke werden auch wohl durch mehrstündiges starkes Glühen unter Eisenoxyd in einem luftdicht verschlossenen Tiegel weich gemacht.

Adstringenzien. Substanzen, die einen zusammenziehenden Geschmack haben und Eisenlösungen schwarz niederschlagen, also gerbstoffhaltig sind.

Adular (Mondstein) wird, früher mehr als jetzt, der Feldspath genannt, wenn er sehr durchsichtig ist, ins Bläuliche, Grünliche oder Grauliche spielt, und oft einen eigenthümlichen Perlmutterschein verbreitet. Am ausgezeichnetsten findet er sich auf Ceylon, sonst aber auch in den Alpen, in Schottland, Norwegen, Grönland u. s. w. Seinen Namen hat er von dem Berge Adula in Graubündten, wo er übrigens nicht vorkommt.

Aedelit s. Mesotyp.

Aehrenstein (Straussasbest) heifst am Harze ein zu Osterrode vorkommendes Gemenge von Schwerspath und grauem Thon.

Aeolipile (Windkugel, Dampfkugel. — *Aeolipila*). Eine schon den Alten, namentlich Vitruv, bekannte Vorrichtung, bestehend aus ei-

Digitized by Google

kugel- oder birnförmigen Gefäfse, gewöhnlich von starkem Kupfer verfertigt, woran eine lange Röhre mit feiner Oeffnung befindlich. Bringt man Wasser in diesem Gefäfse zum Kochen, so dringt der Dampf mit Heftigkeit aus der Oeffnung hervor, und giebt dadurch einen augenfälligen Beweis von der Stärke seiner Spannkraft, die, wenn das Feuer unvorsichtig verstärkt wird, die Oeffnung sehr klein und die Kugel nicht von sehr dickem Kupfer verfertigt ist, leicht bis zum gefahrvollen Zerspringen der Aeolipile gehen kann. Man hat auch wohl die Aeolipile mit Weingeist gefüllt, um sie zu verschiedenen Zwecken anzuwenden, z. B. als Lampe zum Glasblasen, wo dann die entweder oben oder unten von der Kugel ausgehende Röhre so gebogen ist, dass sie durch die Flamme der Oellampe geht, welche jene Kugel erhitzt. Die dadurch unter starkem Sausen entstehende Weingeistflamme giebt indess nicht die Hitze einer gewöhnlichen Glasbläserlampe. Freunden des Tabackrauchens liefert auch die mit Weingeist gefüllte Aeolipile ein sehr wirksames Mittel zur Reinigung der Pfeifenröhre, die man dazu nur von den heifsen Weingeistdämpfen zu durchströmen lassen braucht. Ist die Aeolipile so eingerichtet, dass die Röhre bis zu einer gewissen Tiefe oder gar bis zum Boden in die Kugel hineinreicht, also, wenn die Kugel eine Flüssigkeit enthält, unter deren Oberfläche mündet, so drückt der beim Erhitzen der Vorrichtung gebildete Dampf die Flüssigkeit mit Gewalt in Form eines dünnen Strahls zur Röhre hinaus, und verrichtet dann die Dienste eines Heronsballs. Aus einer solchen Aeolipile, nur von gröfseren Dimensionen und mit weiterer Röhre, bestand die Maschine, welche Salomon de Caus im Jahre 1615 als eine Vorrichtung, Wasser mit Hülfe des Feuers über sein Niveau zu heben, beschrieb, und als die älteste, aber freilich sehr unvollkommene Dampfmaschine angesehen werden kann.

Aepfeläther (Aepfelnaphtha). Thénard erhielt durch Destillation von Aepfelsäure mit Weingeist und Schwefelsäure im Rückstand eine gelbliche ölartige Flüssigkeit; sie war schwerer wie Wasser, nicht flüchtig, und gab mit Kali äpfelsaures Kali; diese Verbindung ist so gut als unbekannt anzusehen.

Aepfelsäure (Spiersäure. — *Acidum malicum.* — *Acide sorbique.* — *Acide malique.* — Chem. Zeichen $\overline{M}$.)

Zusammensetzung:

Wasserfreie Säure			Aepfelsäurehydrat		
4 C	= 305,750	41,843	4 C = 305,750		36,35
4 H	= 24,959	3,416	6 H = 37,438		4,21
4 O	= 400,000	54,741	5 O = 500,000		59,44
$\overline{M}$	= 730,709	100,000	$\overline{M}_h$ = 843,188		100,00

oder:

1 At. $\overline{M}$	= 730,709	86,66
1 At. H_2O	= 112,479	13,34
$\overline{M}_h$	= 843,188	100,00

Vorkommen und Geschichte. In der Natur ist die Aepfelsäure unter den organischen Säuren am häufigsten verbreitet, in allen sauren und säuerlich schmeckenden Früchten und Pflanzensäften ist sie enthalten, begleitet von Citronensäure, Weinsäure und Kleesäure; sie

BAYERISCH STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

ist zuerst von Scheele in dem Safte von unreifen Aepfeln entdeckt worden, und hat von diesem Vorkommen ihren Namen erhalten.

Donovan fand sie in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*); er hielt sie für eine eigenthümliche Säure und gab ihr den Namen *acide sorbique*, Spiersäure, Braconnot bewies aber später ihre Identität mit der Aepfelsäure.

Man kennt sie nur in Verbindung mit Wasser oder mit Salzbasen.

Darstellung des Aepfelsäurehydrats. Man vermischt den aufgekochten und filtrirten Saft von halbreifen Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, oder, was noch zweckmäfsiger ist, man stumpft den sauren Saft durch kohlensaures Natron oder Kali so weit ab, dass noch eine ziemlich starke saure Reaction bleibt, und vermischt ihn mit salpetersaurem Bleioxyd. In beiden Fällen entsteht ein dicker käsähnlicher, weifser Niederschlag von äpfelsaurem Bleioxyd; man lässt ihn einige Tage oder so lange stehen, bis er durch seine ganze Masse hindurch kristallinisch geworden ist. Die kleinen glänzenden Nadeln, woraus nun der Niederschlag besteht, sind mit einem schleimigen und flockigen Pulver, einer Verbindung des Farbestoffs des Saftes mit Bleioxyd, gemengt, welches durch Schlämmen und Auswaschen mit dem überschüssig zugesetzten Bleisalz sorgfältig entfernt wird. Bei der Anwendung des salpetersauren Bleioxyds zum Fällen des Saftes wird diese Verunreinigung mit Farbestoff beinahe vollkommen vermieden.

Das wohlausgewaschene äpfelsaure Bleioxyd wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis es seine klebrigkörnige Beschaffenheit verloren hat, und man setzt nun zu der ganzen Masse eine Auflösung von Schwefelbarium so lange hinzu, als noch ein starkes Aufbrausen entsteht, und bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit durch Schwefelsäure einen Barytgehalt zu erkennen giebt. Die Flüssigkeit wird nun von dem schwefelsauren Bleioxyd und Schwefelblei abfiltrirt; das letztere vertritt die Stelle der Kohle, mit welcher man vergebens versuchen würde, den Saft zu entfärben.

Man erhält eine klare, ungefärbte Flüssigkeit, die man, um alle Citronensäure und Weinsteinsäure abzuscheiden, mit kohlensaurem Baryt vollständig sättigt, aufkocht und von dem sich bildenden Niederschlag abfiltrirt. Man hat nun eine Auflösung von reinem äpfelsauren Baryt, aus der man mit verdünnter Schwefelsäure den Baryt vorsichtig fällt, und nachher abdampft, um die Säure zu kristallisiren.

Dieses Verfahren würde sich sehr abkürzen lassen, wenn sich das gefällte äpfelsaure Bleioxyd geradezu durch Kochen mit Schwefelbarium in Schwefelblei und äpfelsauren Baryt verwandeln liefse; allein die Zersetzung findet nur an der Oberfläche des äpfelsauren Bleioxyds statt, und ist immer sehr unvollkommen.

Die leichte Kristallisirbarkeit des sauren äpfelsauren Ammoniaks giebt auch ein gutes Mittel an die Hand, sich reine und ganz farblose Aepfelsäure zu verschaffen. Man zerlegt zu diesem Behuf das aus dem Safte niedergeschlagene und wohl ausgewaschene äpfelsaure Bleioxyd durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt und theilt die Flüssigkeit in zwei Theile; die eine Hälfte sättigt man vollständig mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak, giefst nachher wieder die andere Hälfte hinzu, und dampft zur Kristallisation ab. Man erhält grofse regelmäfsige Kristalle von saurem äpfelsauren Ammoniak, welche durch mehrmaliges

Digitized by Google

Umkristallisiren sich ganz rein und farblos erhalten lassen. Man schlägt dieses reine Salz mit essigsaurem Bleioxyd nieder, und zerlegt das erhaltene blendendweifse äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoffsäure.

Man kann sich auch der Methode, welche Braconnot angegeben hat, mit Vortheil bedienen, um reine Aepfelsäure darzustellen. Man verschafft sich Saft von Vogelbeeren, kocht ihn in einem Kessel und setzt gepulverte Kreide hinzu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Man dampft unter beständigem Aufschäumen bis zur Syrupconsistenz ab; bei diesem Einkochen setzt sich beständig äpfelsaurer Kalk ab, der den Boden des Kessels bedeckt; man gieſst die darüberstehende dicke Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser und presst ihn zwischen Leinewand stark aus. Den unreinen gelblichen äpfelsauren Kalk kocht man eine Viertelstunde mit einer Auflösung von seinem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons, wodurch äpfelsaures Natron gebildet wird, welches in der Auflösung eine rothbraune Farbe besitzt, die durch Zusatz von Kalkwasser oder Kalkmilch und Aufkochen entfernt wird. Die klare filtrirte Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, und aus dem wohlausgewaschenen Bleisalz durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Aepfelsäure abgeschieden.

Die Methoden von Donovan, dem Entdecker dieser Säure in den Vogelbeeren, von Vauquelin, Trommsdorf, Wöhler und Scheele, welche allein auf der bloſsen Fällung des Salzes mit Bleizucker, Umkristallisiren des Niederschlags und Zersetzung des auf diese Weise gereinigten äpfelsauren Bleioxyds vermittelst Schwefelsäure beruhen, sind sehr mühsam und umständlich, und liefern stets eine Aepfelsäure, welche beträchtliche Mengen Citronensäure und Weinsteinsäure beigemischt enthält. Man hat noch zu berücksichtigen, dass die beinahe reifen Vogelbeeren die meiste Aepfelsäure, die unreifen hingegen, obwohl sie bei weitem saurer sind, eine gröfsere Menge Weinsteinsäure enthalten.

Um die Aepfelsäure aus dem Hauslauch (*Sempervivum tectorum*) oder aus andern Pflanzenstoffen zu gewinnen, kann man entweder die eine oder die andere der beschriebenen Methoden benutzen. Die aus Hauslauch dargestellte ist häufig kalkhaltig; von diesem Kalkgehalt reinigt man sie durch Auflösen in kaltem Weingeist.

Man hat geglaubt, dass die Aepfelsäure künstlich durch Behandlung des Zuckers mit verdünnter Salpetersäure erzeugt werden könne, allein es ist bis jetzt nicht gelungen, aus dem schmierigen sauren Syrup, den man für unreine Aepfelsäure gehalten hat, Aepfelsäure darzustellen; er fällt die Bleisalze schwach, allein der Niederschlag ist gröfstentheils oxalsaures Bleioxyd; er vermehrt sich nicht, auch wenn man Ammoniak zusetzt; es ist ein Gemenge von unzerlegtem Zucker mit noch wenig untersuchten Producten (Hydroxalsäure).

Eigenschaften und Verhalten. Die verdünnte Aepfelsäure bis zur Syrupconsistenz abgedampft und an einen warmen Ort gestellt, gerinnt zu einer körnig kristallinischen Masse, Aepfelsäurehydrat, welche an feuchter Luft zerflieſst, und deren Auflösung, die einen sehr sauren Geschmack besitzt, in verschlossenen Gefäfsen, unter Bildung einer schleimigen Masse, sich zersetzt; sie reducirt Goldsalze und wird durch Erhitzen mit Salpetersäure leicht und vollständig in Kleesäure verwandelt. Mit Vitriolöl entwickelt die Aepfelsäure, so wie ihre Salze, Kohlenoxyd und Essigsäure. Durch Kochen mit Weingeist scheint sie eine Verän-

Digitized by Google

derung zu erleiden. Das Aepfelsäurehydrat verliert bei 120° kein Wasser. Die kristallisirte Säure erleidet durch die Wärme eine merkwürdige Veränderung. Bei raschem und starkem Erhitzen hinterlässt sie Kohle und liefert Essigsäure und brenzliche Producte. Wenn sie aber in einem Oelbade einer Temperatur ausgesetzt wird, welche 200° nicht übersteigt, so zerlegt sie sich gänzlich in Wasser und in zwei neue Säuren, in Equisetsäure (Maleinsäure) und in Fumarsäure (Paramaleinsäure), welche beide flüchtig sind. Bei 83° schmilzt die Aepfelsäure und bei 150° fängt die Zersetzung an. Bei 176° bilden sich beide genannten Säuren in gleichem Verhältniss. Die Equisetsäure, als die flüchtigere, nimmt den oberen Theil, die Fumarsäure den Boden des Destillirgefäfses ein. Erhitzt man die Aepfelsäure sehr rasch auf 200°, so bildet sich Equisetsäure in gröfster Menge, und erhöht man die Temperatur nicht über 150°, so erhält man beinahe nur Fumarsäure; neben beiden aber unter allen Umständen erhält man Wasser. Das eben erwähnte Verhalten ist von Pelouze entdeckt worden. Vauquelin, Braconnot und Lassaigne zeigten zwar früher schon, dass die Aepfelsäure bei ihrer Zersetzung durch die Wärme kristallisirbare Producte gäbe; allein weder ihr Zusammenhang mit der Aepfelsäure noch ihre Zusammensetzung ist vor Pelouze bekannt gewesen.

Nach ihrer Zusammensetzung ist die Aepfelsäure isomerisch mit der Citronensäure, wenigstens hat das äpfelsaure Silberoxyd eine durchaus gleiche Zusammensetzung mit dem citronensauren Silberoxyd. Die andern äpfelsauren und citronensauren Salze weichen in ihrem Wassergehalte wesentlich von einander ab; nichtsdestoweniger ist es ganz wahrscheinlich, dass die eine Säure in die andere durch Umsetzung ihrer Elemente sehr häufig übergehen kann. Indem der Begriff von Neutralität durch weitere Beobachtungen bei den Pflanzensäuren eine gröfsere Ausdehnung und mehr Bestimmtheit erlangen wird, kann es nicht fehlen, dass das Wesen und die Ursache der Isomerie uns nicht mehr wie jetzt verschleiert ist. Der wasserfreie neutrale äpfelsaure Baryt hat alle Eigenschaften eines basischen Salzes, allein in diesem Falle wäre das Silbersalz ebenfalls basisch, obgleich es selbst in sauren Flüssigkeiten entsteht.

Aepfelsaure Salze. Die äpfelsauren Salze werden entweder direct durch Verbindung der wässerigen Säure mit der entsprechenden Base, oder durch Zersetzung schwefelsaurer Salze vermittelst aufgelösten äpfelsauren Baryts dargestellt. Die Verbindungen der Aepfelsäure mit Basen enthalten entweder wasserfreie Säure $\overline{M}$ oder Aepfelsäurehydrat $\overline{M}_h$. Enthalten sie aufserdem noch Kristallwasser, so kann dieses bei 100° entfernt werden. Das Hydratwasser der Säure in den Salzen wird erst durch höhere Temperatur abgeschieden; nur die äpfelsaure Bittererde und die sauren Salze können nicht wassenfrei erhalten werden.

Die meisten Verbindungen der Aepfelsäure mit Basen sind in Wasser löslich; die unauflöslichen sind mit Leichtigkeit in Salpetersäure löslich.

Bei der wechselseitigen Zersetzeng auflöslicher äpfelsaurer Salze mit andern fällt häufig mit dem unauflöslichen Salz, was sich bildet, eine Portion des zugesetzten Salzes oder seiner Basis nieder, so dass der Niederschlag häufig eine Doppelverbindung enthält. Sie verhalten sich gegen Kali, Natron, Ammoniak wie die weinsteinsauren Salze, indem diese Basen mit den äpfelsauren Salzen, welche durch schwere Metalloxyde gebildet sind, im Wasser auflösliche Doppelverbindungen erzeugen; die

Digitized by Google

Gegenwart von Aepfelsäure in einer Flüssigkeit, die Eisenoxyd oder Kupferoxyd enthält, verhindert z. B. die Fällung der letztern durch Alkalien.

Neutrales äpfelsaures Kali, Natron und Manganoxydul sind zerfliefslich, nicht kristallisirbar; die sauren Salze dieser Basen lassen sich kristallisirbar erhalten. Aepfelsaures Kupferoxyd, Eisenoxyd, Zinnoxyd, Thonerde, Quecksilberoxyd sind gummiartig, nicht kristallisirbar. Nur äpfelsaures Eisenoxyd ist in Weingeist löslich. Aepfelsäure giebt, mit Kupferoxydammoniak genau gesättigt, eine pistaziengrüne Flüssigkeit. Die grüne Farbe, welche eine Zwiebelabkochung mit Kupferoxydammoniak bildet, soll nach Pfaff von den darin enthaltenen äpfelsauren Salzen herrühren?

Auflösliche äpfelsaure Salze fällen Uranoxydsalze gelblich; der Niederschlag ist wenig löslich.

Das Verhalten der Aepfelsäure zu Kalkwasser, mit dem sie in der Wärme und Kälte klar bleibt, unterscheidet sie hinlänglich von Kleesäure, Weinsteinsäure und Citronensäure.

Aepfelsaures Ammoniak. Neutrales, sehr auflöslich, nicht kristallisirbar; saures, grofse wasserhelle Kristalle, in 8 Theilen kaltem und viel weniger kochendem Wasser auflöslich, liefert durch die trockne Destillation unter andern Producten Blausäure, und ist unlöslich im Weingeist.

Aepfelsaurer Baryt. $\overline{M}$ BaO.

Zusammensetzung:

1 Atom	Aepfelsäure	= 730,709	43,29
1 Atom	Baryt	= 956,880	56,71
1 Atom	$\overline{M}$ BaO	= 1687,589	100,00

Wenn man Aepfelsäure mit kohlensaurem Baryt kochend sättigt, so erhält man nur schwierig eine neutrale Flüssigkeit, aus der sich beim Abdampfen weifse Krusten von neutralem Salz $\overline{M}$ BaO absetzen, während die Flüssigkeit eine saure Reaction annimmt; bei weiterm Abdampfen scheidet sich neben neutralem Salz, welches in kaltem und siedendem Wasser ganz unauflöslich ist, saures Salz in durchscheinenden Häuten ab, welche in Wasser leicht, in Weingeist unauflöslich sind. Das neutrale Salz wird durch Schwefelsäure nur schwierig zersetzt; es vereinigt sich damit zu einer fadenziehenden, durchscheinenden Masse, welche erst durch anhaltendes Kochen sich in pulverigen, schwefelsauren Baryt zertheilt. Beim Zusatz von überschüssigem Barytwasser zu aufgelöstem verdünnten äpfelsauren Baryt wird kein basisches Salz gefällt.

Aepfelsaures Bleioxyd, wasserfrei. $\overline{M}$ PbO.

Zusammensetzung:

1 Atom	Aepfelsäure	= 730,709	32,84
1 Atom	Bleioxyd	= 1394,498	67,16
1 Atom	$\overline{M}$ PbO	= 2125,207	100,00

Aepfelsaures Bleioxyd, kristallisirt. $\overline{M}$ PbO + 3 aq.

Zusammensetzung:

1 Atom	Aepfelsäure	= 730,709	29,68
1 Atom	Bleioxyd	= 1394,498	56,62
3 Atome	Wasser	= 337,438	13,70
1 Atom	$\overline{M}$ PbO + 3 aq.	= 2462,645	100,00

Digitized by Google

Beim Vermischen von äpfelsaurem oder saurem äpfelsauren Ammoniak mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd entsteht ein häufiger weifser Niederschlag, welcher an einem warmen Orte sich sehr bald in glänzend weifse, durchscheinende, concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt, welche vierseitige Prismen von Seidenglanz darstellen. In heifsem Wasser schmilzt dieses Salz leicht zu einer durchscheinenden fadenziehenden Masse zusammen, in kaltem Wasser ist es unauflöslich, in kochendem Wasser ist es etwas auflöslich. Die Auflösung setzt nach dem Erkalten dieses Salz wieder kristallinisch ab. In Salpetersäure ist es sehr leicht löslich. Das kristallinische Salz enthält 3 Atome Kristallwasser, welches durch die Wärme vollständig entfernt werden kann. Das kristallisirte Salz verliert durch Behandlung mit Ammoniak einen Theil seiner Säure, welche mit Bleioxyd und Ammoniak ein lösliches Doppelsalz bildet, während ein basisches Salz zurückbleibt.

Aepfelsaurer Kalk. $\overline{M}_h$ CaO.

Zusammensetzung.			Braconnot
1 Atom Aepfelsäurehydrat	= 843,188	70,31	72
1 Atom Kalk	= 356,019	29,69	28
1 Atom $\overline{M}_h$ CaO . . .	= 1199,207	100,00	100

Durch Sättigen von Aepfelsäure mit kohlensaurem Kalk erhält man stets eine sauer reagirende Flüssigkeit, aus welcher beim Abdampfen dieses Salz in kleinen körnigen, durchsichtigen, weifsen Kristallen erhalten wird, in 147 Theilen kaltem und 65 Theilen kochendem Wasser löslich. Obgleich der Unterschied in der Löslichkeit so grofs ist, so erhält man durch Abkühlen der kochend gesättigten Auflösung keine Kristalle; bei andern äpfelsauren Salzen bemerkt man etwas Aehnliches, Beim Erhitzen verliert es kein Wasser, es enthält wasserhaltige Säure. Dieses Salz soll nach Köne im Weinstein vorhanden seyn.

Saurer äpfelsaurer Kalk. $2\overline{M}_h$ CaO + 5 aq.

Zusammensetzung:			Braconnot
2 Atome Aepfelsäurehydrat	= 1686,376	64,8	65,48
1 Atom Kalk	= 356,019	13,6	11,99
5 Atome Wasser . . .	= 562,398	21,6	22,53
1 Atom $2\overline{M}_h$ CaO + 5 aq.	= 2604,793	100,0	100,00

Der saure äpfelsaure Kalk entsteht durch unvollständige Zersetzung des neutralen vermittelst Schwefelsäure, oder durch Auflösung des neutralen in einem Ueberschusse von Aepfelsäure; er kristallisirt ziemlich leicht in 6seitigen, mit 2 Flächen zugeschärften Säulen, und ist viel leichter löslich, als das neutrale. Beim Schmelzen verliert es drei Atome Wasser (21,6 pCt.). Durch ätzende Alkalien werden die Kalksalze unvollständig zersetzt, durch kohlensaure hingegen leicht und vollkommen.

Aepfelsaure Magnesia. $\overline{M}_h$ $\overline{M}$gO. Bei 120° getrocknet.

Zusammensetzung:		
1 Atom Aepfelsäurehydrat	= 843,188	76,54
1 Atom Magnesia . . .	= 258,353	23,46
1 Atom $\overline{M}_h$ $\overline{M}$gO	= 1101,541	100,00

Digitized by Google

Aepfelsaure Magnesia, kristallisirt. $\overline{M}_h\,\overline{M}gO + 4$ aq.

Zusammensetzung.

1 Atom	Aepfelsäurehydrat	= 843,188	54,35
1 Atom	Magnesia . . .	= 258,353	16,66
4 Atome	Wasser . . .	= 449,918	28,99
1 Atom	$\overline{M}_h\,\overline{M}gO + 4$ aq.	= 1551,459	100,00

Dieses Salz lässt sich direct oder durch Zersetzung von äpfelsaurem Baryt mit schwefelsaurer Bittererde leicht darstellen, kristallisirt in schönen, durchsichtigen Würfeln, welche an der Luft verwittern und bei 120° 4 Atome Wasser (29 pCt.) verlieren; es ist in 28 bis 29 Theilen kaltem, in weniger kochendem Wasser löslich.

Aepfelsaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz erhält man durch Vermischen von Aepfelsäure oder von äpfelsaurem Ammoniak mit salpetersaurem Quecksilberoxydul in Gestalt eines dicken weifsen Niederschlags. Das leicht auflösliche Oxydsalz zerlegt sich mit Wasser in ein saures und ein basisches Salz.

Aepfelsaures Silberoxyd. $\overline{M}\,AgO$.

Zusammensetzung:

1 Atom	Aepfelsäure	= 730,709	33,48
1 Atom	Silberoxyd	= 1451,607	66,52
1 Atom	$\overline{M}\,AgO$	= 2182,316	100,00

Durch Vermischen einer Auflösung von geschmolzenem salpetersauren Silberoxyd mit saurem äpfelsauren Ammoniak erhält man einen blendend weifsen körnigen Niederschlag von neutralem äpfelsauren Silberoxyd; er wird bei starkem Trocknen gelblich, enthält kein Wasser und wird von Aepfelsäure und Salpetersäure leicht aufgelöst. Trocken erhitzt, schmilzt es und hinterlässt glänzend weifses metallisches Silber; in heifsem Wasser ist es leicht löslich, ohne beim Abkühlen zu kristallisiren. Kocht man Aepfelsäure mit Silberoxyd, so wird ein Theil der Säure zersetzt unter Reduction des Oxyds zu Metall.

Aepfelsaures Zinkoxyd, basisches. $2\,\overline{M}_h + 3\,ZO$.

Zusammensetzung:

				Braconnot
2 Atome	Aepfelsäurehydrat	= 1686,376	52,69	51,89
3 Atome	Zinkoxyd . .	= 1509,678	47,31	48,11
1 Atom	$2\,\overline{M}_h + 3\,ZO$	= 3196,054	100,00	100,00

Aepfelsaures Zinkoxyd, neutrales, kristallisirt.
$\overline{M}\,ZO + 3$ aq.

Zusammensetzung:

1 Atom	Aepfelsäure .	= 730,709	46,51
1 Atom	Zinkoxyd . .	= 503,226	32,03
3 Atome	Wasser . .	= 337,438	21,46
1 Atom	$\overline{M}\,ZO + 3$ aq.	= 1571,373	100,00

Digitized by Google

Aepfelsaures Zinkoxyd, saures. $2\bar{M}_h ZO + 2$ aq.

	Zusammensetzung:		Braconnot
2 Atome Aepfelsäurehydrat	= 686,376	70,35	71,88
1 Atom Zinkoxyd . .	= 503,226	20,34	19,79
2 Atome Wasser . . .	= 224,959	9,31	8,33
1 Atom $2\bar{M}_h ZO + 2$aq.	= 1414,561	100,00	100,00

Das neutrale äpfelsaure Zinksalz erhält man durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd; es kristallisirt in sehr glänzenden, harten, vierseitigen gerade abgestumpften Säulen, welche meistens mit zwei Flächen zugeschärft sind; ist in kaltem Wasser schwierig, in 10 Theilen kochendem löslich; die Auflösung reagirt sauer, bei der Auflösung in heifsem Wasser bleibt das oben erwähnte basische Salz als weifses Pulver zurück. Verliert erst bei 120° alles Wasser. Das saure Salz entsteht aus dem neutralen durch Uebersättigen mit Säure; es kristallisirt in Quadratoctaedern, und ist in kaltem Wasser leichter löslich, als das neutrale; es verliert beim Schmelzen alles Wasser.

Aepfelwein s. Wein und Gährung.

Aequinolith. Ein in Mexico, namentlich in dem Obsidianen von Cerro del Quinche und Cerro de los Navajas vorkommendes, wahrscheinlich dem Perlstein angehöriges Mineral.

Aequivalent s. Atom.

Aerosit hat man ein in den Kolywan'schen Silbergruben vorkommendes Rothgültigerz genannt, das indess mit dem gewöhnlichen zusammenfallen dürfte.

Aeschynit (Von *αἰσχύνω*). Ein durch Menge von Miask im Ural mitgebrachtes Mineral, welches in seiner Kristallform dem Gadolinit von Korarfvet gleicht, aber kein Silicat, sondern ein Titanat ist. Nach Hartwall besteht es aus: Titansäure 56, Zirkonerde 20, Ceroxyd 15, Kalkerde 3,8, Eisenoxyd 2,6 und Zinnoxyd 0,5.

Aethal. Von Chevreul 1828 bei Verseifung des Wallraths mit Alkalien entdecktes Product.

Die mit Kali erhaltene Wallrathseife zersetzt man vermittelst einer Säure, und behandelt die abgeschiedene Fettmasse, ein Gemenge von fetten Säuren mit Aethal, mit Barytwasser; der Baryt verbindet sich mit diesen Säuren zu Verbindungen, die in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer löslich sind; man kann deshalb nach dem Auswaschen und Trocknen dieser Masse durch Alkohol in der Kälte das Aethal, was darin löslich ist, ausziehen. Bei dem Abdampfen der Auflösung bleibt das Aethal zurück, welches zur gänzlichen Entfernung der Barytsalze und unverseiften Wallraths nochmals in kaltem Alkohol oder Aether gelöst wird. Nach Bussy und Lecanu unterwirft man das unreine Aethal der Destillation bei gelinder Wärme; das Aethal geht zuerst über, und erst bei 200 bis 300° verflüchtigen sich die beigemischten Substanzen.

Das Aethal ist durch seine Flüchtigkeit und durch seine Unveränderlichkeit mit Alkalien interessant; nur wenn es Spuren von fetten Säuren enthält, geht es mit Kalihydrat eine seifenartige Verbindung ein. Es verdampft schon beim Kochen mit Wasser, lässt sich leicht und ohne

Digitized by Google

Veränderung destilliren; geruch- und geschmacklos, kristallisirt es aus Weingeist in glänzenden Blättchen, geschmolzen erstarrt es bei 48° C.

Mit Schwefelsäure erhitzt, wird es zersetzt und die Säure geschwärzt; Salpetersäure zerlegt es ebenfalls, es entsteht eine kristallinische, saure Masse und einige andere, nicht untersuchte Producte.

Es verbrennt angezündet wie Wachs, löst sich bei 54° in allen Verhältnissen in Weingeist von 0,812, und kristallisirt daraus zum Theil beim Abkühlen. Es löst sich in Aether, nicht im Wasser.

Chevreul erhielt durch die Analyse in 100 Theilen

Kohlenstoff . . .	79,766
Wasserstoff . . .	13,945
Sauerstoff	6,289

Darauf berechnete Chevreul die Formel 17 C + 36 H + O. Diese Formel stimmt mit dem Versuch zu wenig überein, als das man sie für richtig halten könnte. Die Formel, welche aus der Analyse unmittelbar hervorgeht, ist: 33 C + 71 H + 2 O, in hundert Theilen giebt diese: 79,68 C + 13,99 H + 6,33 O; die wahrscheinlichste theoretische Formel ist: 33 C + 70 H + 2 O, sie giebt in 100 Theilen: 79,84 C + 13,83 H + 6,33 O. In allen Fällen ist das Verhältniss der Bestandtheile so, dass, wenn man so viel Wasserstoff abzieht, als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Wasser zu bilden, Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wie im ölbildenden Gas, übrig bleibt. Der Name Aeth-al ist ihm von seinem Entdecker gegeben worden, um an Aether und Alkohol zu erinnern, die beide ebenfalls als Verbindungen von Kohlenwasserstoff mit Wasser betrachtet werden können.

Aether. Himmelsäther. Ein das ganze Weltall erfüllendes elastisches und unwägbares Fluidum, zu dessen Annahme die Astronomen und Physiker sich gezwungen sehen, einerseits, um die Verzögerungen, welche gewisse Kometen in ihrer Bahn erleiden, und andererseits, um die Erscheinungen des Lichts, namentlich die Fortpflanzung desselben durch den Himmelsraum, erklären zu können. Der Aether, der schon von Descartes in der Voraussetzung, dass es keinen leeren Raum gebe, angenommen wurde, ist in neuerer Zeit durch die von Fusnel so sehr vervollkommnete Undulationstheorie vielfach zur Sprache gebracht worden; allein dennoch hat man für sein Daseyn keinen andern Grund beibringen können, als den negativen, dass es ohne ihn unmöglich seyn würde, die eben angeführten Erscheinungen zu begreifen.

Aether (*Aether sulphuricus. — Ether.* — Schwefeläther. — Vitriolnaphtha. — Aetherinhydrat. — Aethyloxyd).

Formeln: 4 C + 10 H + O oder $C_4 H_{10} O$ oder $C_4 H_{10} + H_2 O$

Zeichen: Ae O

Zusammensetzung:

4 Atome Kohlenstoff	=	305,748	65,32
10 Atome Wasserstoff	=	62,398	13,31
1 Atom Sauerstoff	=	100,000	21,37
1 Atom Ae O	=	468,146	100,00

Product der Einwirkung von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsenicsäure, Borfluorid auf Weingeist. Siehe Aetherbereitung.

Digitized by Google

Reiner Aether ist farblos, dünnflüssig, von durchdringend eigenthümlichem Geruch und Geschmack, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, Nichtleiter der Elektricität, und besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen; sein specifisches Gewicht, mit Wasser von 4° C. verglichen, ist nach den Versuchen Gay-Lussac's, die durch Saussure, Dumas etc. bestätigt sind, bei 35,66° = 0,69839, bei 24° = 0,71192, bei 20° = 0,7154; sein Siedpunct ist bei 0,76 Met. = 35,66° (Gay-Lussac). Das specifische Gewicht seines Dampfes ist bei 0° und 0,76 Met. = 2,586 (Gay-Lussac). Unter denselben Umständen, wo Quecksilber durch schweflige Säure zum Gefrieren gebracht wird, bleibt reiner Aether flüssig. Gewöhnlicher Aether kristallisirt nach Fourcroy und Vauquelin bei — 31° in breiten, glänzenden Blättern, bei — 44° stellt er eine weifse, feste Masse dar.

Leicht entzündlich, brennt der Aether mit leuchtender, bei geringem Luftzutritt rufsender Flamme; sein Dampf, mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt und angezündet, verursacht äufserst gewaltsame Explosionen. Ein brennendes Licht, in einen Keller gebracht, in welchem eine Flasche mit Aether zerbrochen worden war, veranlasste in einer Apotheke zu Bern das Auffliegen des Hauses und mehrere sehr traurige Unglücksfälle. In lufthaltenden Gefäfsen aufbewahrt, oder bei häufigem Destilliren kleiner Mengen Aethers, oder beim Durchtreiben seines mit Luft gemengten Dampfes durch eine heifse Glasröhre nimmt er Sauerstoff auf; es entsteht Essigsäure, Ameisensäure? Lampensäure?

Wenn man Aether im Dunkeln tropfenweise auf einen etwa 150° heifsen Backstein, Tiegel oder selbst in kochendes Wasser fallen lässt, so sieht man einen hohen, leichten, blauen Schein, ähnlich einer Flamme; man bemerkt den stechenden, die Augen angreifenden Geruch der Lampensäure? (Siehe Aldehydsäure); die nämlichen Producte werden bei langsamer Verbrennung in der Lampe ohne Flamme gebildet.

Treibt man Aetherdämpfe durch eine glühende Glasröhre, so werden sie vollständig in Aldehyd, in Grubengas, in Wasser und in ölbildendes Gas zerlegt. Leitet man das freiwerdende Gas in concentrirte Schwefelsäure, so wird diese unter Erhitzung schwarz und dick, und beim Vermischen der Auflösung in Wasser schlägt sich ein schwarzer, harzähnlicher Körper nieder. Leitet man die Producte dieser Zersetzung durch eine geistige Lösung von Kali, so wird diese nach kurzer Zeit dick, braun und ölartig; sie wird, mit Wasser vermischt, trübe, und es schlagen sich eine Menge brauner Flocken nieder, die in ihrem Verhalten gänzlich mit dem Harze übereinstimmen, welches aus dem Acetal durch Einwirkung von Kali entsteht; auch nimmt diese Flüssigkeit denselben widrigen, seifenartigen Geruch an. Leitet man dieses Gas zuerst durch einen auf — 10° abgekühlten Ballon, um den beigemischten Aether möglichst abzuscheiden, und sodann in eine Flasche gleichzeitig mit Chlorgas, so wird es nicht zu Chloräther (Oel des ölbildenden Gases) verdichtet; es entsteht ein, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiges, Product, wahrscheinlich Chlorwasserstoffäther, und man bemerkt einen ölartigen Körper, vollkommen ähnlich demjenigen, welcher durch Einwirkung des Chlorgases auf Aether entsteht. Nach diesem Verhalten ist es möglich, dass der Aether bei Rothglühhitze in Acetal und in einen Kohlenwasserstoff zerfällt, welcher auf 1 At. Kohlenstoff 3 At.

Digitized by Google

Wasserstoff enthält, oder wenn Aether durch $C_4 H_{10} + O$ repräsentirt wird: eine Verbindung, die man sich aus $C_4 H_{10} + 2H$ zusammengesetzt denken kann.

Treibt man Aetherdampf über rothglühenden ätzenden Kalk, so entsteht ebenfalls, aber unter Absatz von Kohle und Bildung von kohlensaurem Kalk, ölbildendes Gas, und es geht mit überschüssigem Aether eine Flüssigkeit über, die mit Essiggeist grofse Aehnlichkeit besitzt.

Beim Durchtreiben der Dämpfe durch ein weifsglühendes Porzellanrohr zerfällt der Aether in brennbare Gase und Kohle. Das bemerkenswertheste Product dieser Zersetzung ist etwa 1 pCt. eines kristallinischen, weifsen, kampferartigen Körpers, der ebenfalls nicht näher untersucht ist.

Bringt man brennenden Aether in eine grofse mit Chlor gefüllte Flasche, so brennt er mit trüber rother Flamme unter Absatz von Kohle und unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und nicht näher untersuchten Producten fort.

Erkaltet man Aether bis auf — 10° C. und leitet trocknes Chlorgas hindurch, so wird er auf eine ähnliche Weise wie der Alkohol zersetzt. Das Chlor wird in aufserordentlich grofser Menge aufgenommen; es geht ein grofser Theil als Chlorwasserstoffsäure hinweg. Wenn man zuletzt den Aether zum Kochen erhitzt und unausgesetzt Chlorgas hindurchleitet, bis zuletzt keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht, so bleibt eine schwere, aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,611 specif. Gewicht bei 18°; sie siedet bei 139°. Durch Waschen mit Wasser und Kalilauge nimmt ihr Volumen nicht ab; Schwefelsäurehydrat bringt, damit in der Kälte in Berührung, keine Veränderung hervor; damit erhitzt, schwärzt sie sich, es entweicht Chlorwasserstoffsäure, und ein Theil des öligen Körpers scheint unverändert überzudestilliren. Vermischt man damit eine gesättigte Auflösung von Kali in Alkohol, so schlägt sich Chlorkalium nieder, und beim Zusatz von Wasser scheidet sich ein anderer ölartiger Körper ab.

Brom verhält sich dem Chlor sehr ähnlich; Jod löst sich im Aether auf, nach einiger Zeit enthält die Lösung Jodwasserstoffsäure.

Der Aether löst bei gewöhnlicher Temperatur 1½ pCt. Schwefel auf, beim Siedpunct etwas mehr; die farblose Auflösung riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoffsäure. Gegen Phosphor verhält sich der Aether auf die nämliche Art; er löst 2,25 pCt. zu einer farblosen, im Dunkeln leuchtenden, sehr leicht entzündlichen, nach Phosphor riechenden Flüssigkeit auf, aus welcher beim Zusatz von Weingeist Phosphor niederfällt (S. *Aether phosphoratus*).

Wasser löst $^1/_{10}$ Aether auf; umgekehrt lösen 36 Theile Aether 1 Theil Wasser auf. Kalium und Natrium zerlegen den Aether mit geringer Gasentwicklung, beim Abschluss der Luft wird kein Metall davon verändert, beim Luftzutritt verwandeln sich alle leicht oxydirbaren in essigsaure oder lampensaure Salze; die Alkalien haben beim Abschluss der Luft keine Wirkung auf den Aether, beim Luftzutritt erhöhen sie sein Vermögen, Sauerstoff aufzunehmen und sich zu säuern.

Von Salpetersäure wird der Aether zerlegt (S. Salpeteräther). Mit Schwefelsäurehydrat lässt er sich unter Erhitzung in allen Verhältnissen mischen; Wasser scheidet daraus den Aether unverändert ab; setzt man Weingeist zu, so entsteht aufs Neue eine heftige Erhitzung ohne Abscheidung. Mit wasserfreier Schwefelsäure entstehen besondere Producte (S. Aetherunterschwefelsäure).

Digitized by Google

Mit Weingeist lässt sich der Aether in allen Verhältnissen mischen. Aus einer Mischung von gleichen Theilen, und auch von 1 Theil Aether mit 3 Theilen Weingeist, wird durch Zusatz von gleichen Theilen Wassers ein Theil des Aethers wieder abgeschieden; bei mehr Weingeist oder mehr Wasser scheidet sich weniger, und bei 4 Theilen Weingeist wird unter denselben Umständen kein Aether mehr abgeschieden. Nach der preufsischen Pharmacopoe muss der Aetherweingeist (*Spiritus sulphurico aethereus, Liquor anodinus mineralis Hoffmanni*) aus 1 Theil Aether von 0,72 specif. Gewicht und drei Theilen Weingeist von 0,83 specif. Gewicht bereitet werden. Die Mischung hat ein specif. Gewicht von 0,855 bis 0,865.

Der Aether ist ein Auflösungsmittel für eine grofse Anzahl von Verbindungen; er lässt sich mischen mit allen flüchtigen concentrirten Mineralsäuren, allen wasserfreien Wasserstoffsäuren, allen flüchtigen sublimirbaren organischen Säuren, allen zusammengesetzten Aetherarten, allen flüchtigen und den meisten fetten Oelen; er löst ferner auf: Talg, Wachs und kampferartige organische Producte und einige Harze; ferner alle Verbindungen des Kohlenstoffs mit Brom, Chlor, Jod und Schwefel, und aufser diesen die folgenden: Ammoniakgas, Arsenikfluorür, Atropin, Benzamid, Chinin, Cinchonin, Chlorkohlenwasserstoff, Chromsäure, Codein, Coniin, Cyan (5 Vol.), Cyanchlorür, Cyanjodür, Cyanurin, Daphnin, Eisenchlorid und Eisenchlorür, Essiggeist, Gentianin, Goldchlorid, Harnstoff, Holzgeist, Indig desoxydirten, Jodchlorür, Kampfer, Kautschuck, Kobaltchlorür, Kreosot, Kupferchlorür und Kupferchlorid, Narcotin, Nicotin, Paraffin, Piperin, Platinchlorid, Quecksilberchlorid (¼), Siliciumchlorid und Siliciumfluorid, Uranchlorid, Veratrin, Xanthopicrin; ferner ein einziges Sauerstoffsalz, das salpetersaure Uranoxyd.

Aetherbereitung. Das einfachste Verfahren zur Darstellung des Aethers besteht darin, dass man gleiche Theile höchstrectificirten Weingeists von 90 pCt. dem Volumen nach, oder 0,836 specif. Gewicht, oder 33° nach Beck, und concentrirte Schwefelsäure von 1,840 bis 1,850 specif. Gewicht der Destillation unterwirft. Diese Methode wurde früher allein, und wird jetzt zuweilen noch dann angewandt, wenn man kleine Quantitäten darstellen will. Die Destillation geschieht in einer Retorte, welche in einem Sandbade sitzt; man verbindet sie entweder mit einer Vorlage, oder besser mit dem Kühlapparate. Die Retorte muss wenigstens dreimal so viel fassen, als die Mischung beträgt. Abkühlung und Verschluss müssen, der Flüchtigkeit des Aethers wegen, so vollkommen als möglich seyn. Die Mischung muss in beständigem Aufwallen erhalten werden. Der übergehende Aether zeigt sich in ölähnlichen Streifen. Die Destillation wird fortgesetzt, bis der Rückstand sich schwarz färbt und schweflige Säure entwickelt. Bei diesem Zeitpuncte wird sie unterbrochen, das Ganze erkalten lassen, dem Rückstand ¾ oder ½ des angewandten Weingeists aufs neue zugesetzt, und wie von Anfang verfahren.

Seitdem man die Erfahrung gemacht hat, dass die Schwefelsäure bei der Aetherbereitung keine Veränderung erleidet, und dass eine und dieselbe Quantität wiederholt dazu dienen kann, ist diese Methode sehr verbessert worden. Im Allgemeinen wendet man das Verfahren von Boullay an, nach welchem man in demselben Verhältniss Weingeist tropfenweise in die Mischung nachfliefsen lässt, als Aether übergeht. Der

Digitized by Google

Apparat, welcher dazu benutzt wird, besteht entweder in einer geräumigen tubulirten Retorte, welche in einem Sandbade sitzt, oder am besten in einer kupfernen Destillirblase, die in dem oberen Theile eine kleine Oeffnung besitzt. In den Tubulus der Retorte ist vermittelst eines Korkstöpsels eine Röhre eingepasst, deren horizontaler Schenkel über die Sandkapelle hinausreichen muss. Diese Röhre kann von Glas seyn, am besten ist sie von Blei oder Kupfer; sie stehtmit einem Gefäfs oder Behälter mit Alkohol in Verbindung; in der Mitte derselben ist ein Hahn, durch dessen Oeffnen oder Schliefsen der Zufluss des Alkohols regulirt wird. Der Alkoholbehälter ist am besten von weifsem Blech. Jedes Glasgefäfs und ein mit einem Hahn versehener Heber lassen sich eben so gut benutzen, doch ist es besser, alle zerbrechlichen Gefäfse so viel als möglich zu vermeiden.

Der Retortenhals oder die Blase wird mit einem gewöhnlichen Kühlapparat verbunden; sehr gut dazu dient der oben erwähnte. (Siehe Kühlapparat.)

Das beste Verhältniss zur Aethermischung ist 5 Theile höchstrectificirter Weingeist (0,835 specif. Gewicht) und 9 Theile concentrirte Schwefelsäure. Die Mischung grofser Quantitäten muss mit Vorsicht geschehen; man nimmt sie am besten in einer kupfernen Blase oder in einem Gefäfs von Gusseisen vor, welches mit kaltem Wasser umgeben ist. Man schüttet den Weingeist in das Gefäfs, worin die Mischung vorgenommen werden soll, und lässt an dem Rande desselben die Schwefelsäure in einem dünnen Strahl hinunterlaufen, so dass zwei Schichten gebildet werden, von welchen die obere Alkohol ist. Man kann auch die Schwefelsäure zuerst in das Gefäfs bringen, und den Weingeist auf die nämliche Art oben aufgiefsen. Durch Umrühren mit einem hölzernen Stab werden beide Schichten sehr schnell gemischt; die Erhitzung ist unbedeutend. Man hat einige Aufmerksamkeit auf das vollkommene Durcheinandermischen zu wenden, denn es sind durch Unterlassung dieser Vorsicht einige Unglücksfälle vorgekommen.

Nachdem die Mischung langsam ins Kochen gebracht worden ist, wird sie darin erhalten, bis Aether übergeht; bei diesem Zeitpunkte öffnet man den Hahn des Weingeistbehälters, und lässt den Weingeist tropfenweise schnell oder langsam nachfliefsen, in dem Verhältniss, als Aether überdestillirt. Wenn die Operation in gutem Gange ist, so muss sich das Destillat in der vorgelegten Flasche in zwei Schichten sammeln, oder durch Zusatz von wenig Wasser in zwei Schichten geschieden werden, von denen die obere Aether ist.

Gewöhnlich beendigt man die Destillation, wenn im Ganzen 4mal so viel Weingeist verbraucht worden ist, als die angewandte Schwefelsäure wog, auf 9 Theile Schwefelsäure also 36 Theile Weingeist. Von diesen 36 Theilen sind 5 Theile gleich anfangs mit der Schwefelsäure gemischt worden.

Man lässt, um allen Weingeist wieder zu erhalten, zuletzt 2 bis 3 Theile Wasser nachfliefsen, während man mit der Destillation noch so lange fortfährt.

Der rohe Aether enthält Weingeist, Essigsäure, schweflige Säure, schwefelsäurehaltiges Weinöl; man mischt ihn mit seinem gleichen Volume Kalkmilch und rectificirt. Es ist gut, die Mischung vor der Rectification einige Tage stehen zu lassen, und häufig umzuschütteln, indem sonst dem rectificirten Aether immer etwas schweflige Säure beigemischt

Digitized by Google

bleibt, die nach und nach beim Stehen an der Luft in Schwefelsäure übergeht. Man erhält im Ganzen $^1/_5$ des rohen Aethers an reinem Aether von 0,720 — 0,725 specif. Gewicht; später geht ein weinölhaltiger Aether, sodann Weingeist, welcher reich ist an Weinöl, und zuletzt Wasser über.

Der rectificirte Aether besitzt ein specifisches Gewicht von 0,720 bis 0,730; er ist noch nicht gänzlich frei von Wasser und Weingeist, beide werden aber leicht und vollkommen entfernt, wenn man ihn über grob zerschlagenen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums und etwas feingepulvertem ätzenden Kalk eine Zeitlang stehen lässt. Man kann ihn zum Ueberfluss zuletzt noch über etwas Chlorcalcium in einer trocknen Retorte rectificiren.

Zieht man den Weingeist ab, welcher bei der Rectification wiedergewonnen wird, so erhält man von 100 Gewichtstheilen Weingeist, welche 85 Theile dem Gewicht nach Alkohol enthalten, 59 bis 60 Gewichtstheile Aether von 0,725 specif. Gewicht. Die Aethermischung kommt bei 124 bis 130° ins Sieden; bei 140° geht lediglich Aether und Wasser über. Ist der Siedpunct niedriger, so ist das Destillat in demselben Verhältniss weingeisthaltig; man kann deshalb die Beobachtung der Temperatur als ein Mittel benutzen, um den Gang der Operation zu beurtheilen.

Reiner Aether darf Lackmus nicht röthen, er darf, auf der Hand verdunstet, keinen Geruch nach schwefliger Säure oder sonst einen Rückstand hinterlassen; ist sein specif. Gewicht über 0,72 bei 15° C., so enthält er Wasser oder Weingeist; ist sein specif. Gewicht über 0,73, so wird er zum Arzneigebrauch verworfen. Die Menge von Weingeist oder Wasser, welche er enthält, lässt sich leicht ermitteln, wenn man ihn in einer graduirten Röhre mit einer concentrirten Auflösung oder mit feingepulvertem Chlorcalcium schüttelt; sein Volumen nimmt in diesem Fall um so viel ab, als die Beimischungen betragen.

Aetherarten, zusammengesetzte, s. Aetherverbindungen.

Aetherbildung. Obgleich der Aether gewöhnlich vermittelst Schwefelsäure und Weingeist erhalten wird, so kann er doch noch durch andere Körper erzeugt werden. Diese Körper sind ohne Ausnahme Säuren oder elektronegative Körper.

Destillirt man z. B. ein Gemisch von syrupartiger Phosphorsäure oder Arseniksäure mit Alkohol, so erhält man ebenfalls Aether. Sättigt man Alkohol (wasserfreien Weingeist) mit Boronfluorid (Fluorborongas) und destillirt dieses Gemenge, so lässt sich aus dem Destillat beim Zusatz mit Wasser Aether abscheiden. Bei Anwendung des Boronfluorids bleibt im Rückstand Borsäure und Boronfluorwasserstoffsäure, und man erhält, wie bemerkt, aufser Aether kein anderes Product. Das Boron hat sich demnach mit Sauerstoff zu Borsäure, das Fluor mit Wasserstoff und Boron zu Boronfluorwasserstoffsäure verbunden; es ist die nämliche Zersetzung vorgegangen, wie wenn man Boronfluorid in Wasser geleitet hätte. Man hat aber zu dieser Aetherbildung Alkohol genommen, also Weingeist, welcher völlig frei von Wasser war. Es ist klar, dass hier dem Alkohol Wasser oder seine Bestandtheile entzogen worden sind, und es muss daraus geschlossen werden, dass der Aether, Alkohol, minus einer gewissen Quantität Wasser ist. Die Analyse beider Körper, so wie das specif. Gewicht ihrer Dämpfe, lassen darüber nicht den geringsten Zweifel

Digitized by Google

übrig. Die Zusammemmensetzung des Alkohols wird durch die Formel $4C+12H+2O$, die des Athers durch die Formel $4C+10H+O$ ausgedrückt; ziehen wir beide von einander ab, so bleibt $2H+O$, d. h. es bleibt 1 Atom Wasser.

Nach der eben erwähnten Formel wiegt 1 Atom Alkohol 580,625; ziehen wir davon das Gewicht eines Atoms Wasser ab = 112,479, so bleibt 468,146, oder das Gewicht von 1 Atom Aether. Daraus geht denn hervor, dass 100 Theile Alkohol, 80 Theile Aether und 100 Theile Weingeist, welcher 85 pCt. Alkohol enthält, 68 Theile Aether liefern müssen. Man erhält, wie bemerkt, 59 bis 60 Theile; es gehen mithin durch Verdunstung des Aethers 8 bis 9 Theile verloren. Wenn man das Gewicht eines Raumtheils (Maafses, Volumen) Luft bei 0° und 28″ Luftdruck zu 1 nimmt, so wiegt ein gleiches Maafs Weingeistdampf 1,601, und ein gleiches Maafs Aetherdampf unter denselben Umständen 2,586. Wenn man nun von zwei Maafsen Weingeistdampf = $2 \times 1{,}601$ = 3,2025 das Gewicht eines Maafses Wasserdampf = 0,6201 abzieht, so bleibt 2,5824, das ist genau das Gewicht eines Maafses Aetherdampf. Daraus geht denn hervor, dass der Weingeist, dem Maafs nach, aus gleichen Raumtheilen Wasserdampf und Aetherdampf besteht, die sich ohne Verdichtung vereinigt haben.

Die Wirkung der obenerwähnten Säuren auf den Weingeist scheint sich also bei der Aetherbildung darauf zu erstrecken, dass sie ihm eine gewisse Quantität Wasser entziehen. Haben diese Säuren in der That eine bestimmte Menge Wasser aufgenommen, so lässt sich damit kein Aether erzeugen. Gegen diese Meinung spricht aber die Erfahrung, dass mit dem Aether gleichzeitig Wasser überdestillirt. Von einer Wasserentziehung, ähnlich wie beim Boronfluorid, kann hierbei keine Rede seyn.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass dieser Vorgang bei den Säuren nicht ganz so einfach ist, obgleich man nicht daran zweifeln kann, dass die Wirkung des Boronfluorids vollkommen dieser Vorstellung entspricht. Man hat nämlich durch unzweifelhafte Thatsachen bewiesen, dass concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure und sehr wahrscheinlich auch Arseniksäure bei dem bloßen Mischen mit Weingeist diesen schon zerlegen. Denken wir uns den Alkohol aus Aether und Wasser zusammengesetzt, so tritt ein Theil dieser Säuren an den Aether, mit welchem sie eine sogenannte Weinsäure, Weinschwefelsäure, Weinphosphorsäure, bilden, während eine andere Portion mit dem Wasser eine Verbindung eingeht. Wir nennen die sogenannte Weinschwefelsäure Aetherschwefelsäure, indem der alte Name, als eine unbestimmte Bezeichnung, hinwegfallen muss, jetzt, wo über ihre Zusammensetzung kein Zweifel vorliegt. (S. Aetherschwefelsäure und Aetherunterschwefelsäure.)

In der Aethermischung hat man also ein Gemenge von Aetherschwefelsäure mit verdünnter Schwefelsäure; genaue Versuche haben gezeigt, dass sich bei Vermischung von concentrirter Schwefelsäure mit Alkohol gerade die Hälfte der Schwefelsäure in Aetherschwefelsäure verwandelt, und dass sich diese Menge beim Erhitzen noch vermehrt. Es ist ferner eine unbestreitbare Thatsache, dass die Menge der Aetherschwefelsäure in der Mischung bei der Destillation in demselben Verhältniss abnimmt, als sich Aether gebildet hat. Daraus geht denn mit völliger Gewissheit hervor, dass die Entstehung des Aethers durch Säuren auf der Bildung

Digitized by Google

und Zersetzung der entstandenen Aethersäuren beruht; bei der Temperatur, bei welcher die Mischung siedet, zerlegt sich die Aetherschwefelsäure in Aether, welcher übergeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, die sich in den Wassergehalt der vorhandenen verdünnten Schwefelsäure theilt. Das Verhalten der Aetherschwefel- und Aetherphosphorsäure beweist, dass diese Erklärung dem wahren Vorgang vollkommen entspricht; denn diese Säuren für sich im concentrirten Zustande bis zur Temperatur der kochenden Aethermischung erhitzt, zerlegen sich in Aether, Weingeist und in wasserhaltige Säuren. Bei einer höheren Temperatur tritt Zersetzung ein. Eine Mischung von concentrirter Phosphorsäure mit Weingeist liefert auch nicht mehr Aether, als die in derselben entstehende Weinphosphorsäure für sich allein.

Wenn man ferner getrockneten ätherschwefelsauren Baryt oder Kalk mit Schwefelsäure, die mit ½ Wasser verdünnt ist, destillirt, und zwar mit nur so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um die Hälfte des Salzes zu zersetzen, so erhält man reinen Aether. Destillirt man bei gelinder Wärme eine Mischung von 6 Theilen ätherschwefelsaurem Kalk mit 1 Theil Essigsäurehydrat, so erhält man reinen Essigäther. Die Erfahrung zeigt, dass Phosphorsäure und Arseniksäure nur eine beschränkte Menge Weingeist in Aether zu verwandeln vermögen, und die Theorie lehrt, dass diese Eigenschaft aufhören muss, wenn diese Säuren eine bestimmte Quantität Wasser aufgenommen haben, indem damit ihre Fähigkeit, den Weingeist zu zerlegen, d. h. Aethersäuren zu bilden, aufhört. Dieser Fähigkeit wird noch dadurch eine Grenze gesetzt, dass bei der Temperatur, bei der sich die Aetherphosphorsäure zerlegt, kein freier Weingeist mehr vorhanden ist. Man kann mit Phosphorsäure nur sehr kleine Mengen Weingeist auf einmal in Aether verwandeln, und auf 8 Theile syrupdicke Phosphorsäure, die man nach und nach mit 5 Theilen Alkohol in Berührung gebracht hat, erhält man nur 1 Theil Aether.

Die Schwefelsäure behält hingegen ihre Eigenschaft, Weingeist in Aether zu verwandeln, bis ins Unendliche fort, und die Ursache liegt darin, dass der Temperaturgrad, bei welchem sich die Aetherschwefelsäure zerlegt, dem Siedpunct der verdünnten Schwefelsäure sehr nahe, aber nicht gleich ist, und dass schon eine mit 50 pCt. Wasser verdünnte Schwefelsäure den Weingeist in Aether, d. h. in Aetherschwefelsäure und Wasser, zu zerlegen vermag.

Die Aetherbildung fängt in der Aethermischung an bei 124 bis 126°; sie ist am stärksten bei 140°. Bei 124 bis 126° geht Aether mit Weingeist gemischt, bei 140° geht Aether und Wasser über.

Die concentrirte Schwefelsäure enthält 18½ pCt. Wasser; sie kocht bei 320°, indem sie unverändert überdestillirt; setzt man auf 100 noch 37 Theile Wasser zu, so siedet die Mischung bei 163 bis 170°, fährt man fort, auf 100 noch 55 Theile Wasser zuzusetzen, so kocht sie bei 136 bis 141°, und setzt man auf 100 noch 74 Theile Wasser zu, so kocht sie bei 118 bis 122°. Bei dem Sieden der verdünnten Säuren entweicht bekanntlich nur Wasserdampf, und keine Schwefelsäure, und die Temperatur, bei welcher die Mischung zum Kochen kommt, drückt den Punkt aus, wo die Elasticität des Wasserdampfs gleich ist dem Druck der Atmosphäre.

Zum Verdampfen des Wassers ist aber, wie man weifs, das Sieden durchaus nicht nöthig; es verdampft bei allen Temperaturen unter 100°, und zwar wird stets eine dem Wärmegrade entsprechende Menge Was-

Digitized by Google

serdampf gebildet; bei 20° mehr wie bei 10° etc. Auf dieselbe Weise verhält es sich mit den Mischungen von Schwefelsäure und Wasser. Leiten wir durch die Mischung, welche bei 118 bis 122° siedet, Luft, welche bis auf 123° erhitzt ist, so wird die Mischung anfangen zu sieden; es wird sich genau so viel Wasserdampf bilden, als wenn man sie für sich bis zu dieser Temperatur erhitzt hätte. Die Mischung, die bei 136° siedet, wird durch hindurchströmende Luft von 123° nicht zum Sieden gebracht werden, allein in dieser heifsen Luft wird eine gewisse, dieser Temperatur und ihrem Volumen entsprechende Menge Wasser aus der Mischung verdampfen. Wir wissen z. B., dass wasserhaltige, d. h. feuchte, Luft, durch concentrirte Schwefelsäure geleitet, ihr Wasser an die Schwefelsäure abgiebt, dass aber dieses Wasserentziehen der Schwefelsäure in demselben Verhältniss abnimmt, als man sie mit Wasser verdünnt hat und ihre Temperatur höher ist. Wenn wir feuchte Luft durch Schwefelsäure leiten, die mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt und bis auf 140° erhitzt ist, so wird sie der feuchten Luft nicht allein kein Wasser entziehen, sondern im Gegentheil noch an sie abgeben.

Es ist bekanntlich für dieses Verhalten ganz gleichgültig, ob man statt atmosphärischer Luft ein anderes Gas, Weingeist oder Aetherdampf hindurchströmen lässt.

Wir haben nun in der Aethermischung auf der einen Seite eine Verbindung von Aether und wasserfreier Schwefelsäure (Aetherschwefelsäure), auf der andern eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser (verdünnte Schwefelsäure). Bei allen Temperaturen über 124° zerlegt sich die Aetherschwefelsäure in Aether, welcher weggeht, und in wasserfreie Schwefelsäure, welche sich mit der vorhandenen wasserhaltigen vereinigt. In dem Moment, wo sich der Aether von der wasserfreien Schwefelsäure trennt, kann er mit Wasser sich nicht verbinden, indem die wasserfreie Schwefelsäure sich alles freien Wassers in seiner unmittelbarsten Umgebung bemächtigt. Während aber der Aetherdampf durch die heifse verdünnte Schwefelsäure streicht, wird von dieser eine gewisse Menge Wasser abgegeben werden; bei dem Abkühlen wird sich Aether und Wasser verdichten. Diese Erklärung setzt voraus, dass sich Aether und Wasserdampf nicht gleichzeitig, sondern der erstere früher als der letztere bildet. Alle Erfahrungen beweisen, dass dies in der That der Fall ist. Bei dem Kochen der Aethermischung ist die constante Temperatur, bei welcher lediglich Aether und Wasser überdestillirt, 140°. Setzen wir dieser Mischung Alkohol zu, so dass ihr Siedpunct auf 130° oder auf 124° erniedrigt wird, so destillirt Aether und Weingeist über; setzen wir derselben Mischung anstatt des Alkohols Wasser zu, so dass ihr Siedpunct auf dieselbe Temperatur, nämlich auf 124°, fällt, so erhält man beim Destilliren keine Spur Aether, sondern lediglich Weingeist; lässt man beständig Wasser zufliefsen, so dass die Temperatur sich nicht über 124° erhöhen kann, so verschwindet zuletzt alle Aetherschwefelsäure, und es bleibt nur verdünnte Schwefelsäure. Die Ursache davon ist leicht einzusehen. Wenn der Mischung Wasser zugesetzt worden ist, so dass eine verdünnte Schwefelsäure entsteht, deren Siedpunct mit der Temperatur zusammenfällt, bei welcher die Aetherschwefelsäure sich zerlegt, so muss bei dem Sieden gleichzeitig an allen Puncten Aether und Wasserdampf gebildet werden. Wenn aber Aether und Wasserdampf im Entstehungsmoment mit einander zusammentreffen, so vereinigen sich

Digitized by Google

beide und bilden Weingeist. Man hat darüber positive Versuche (siehe Aetherverbindungen), aber schon das Verschwinden der Aetherschwefelsäure unter den angeführten Umständen lässt darüber keinen Zweifel zu.

Bei der Aetherbereitung mischt man 9 Theile Schwefelsäure mit 5 Theilen Weingeist, oder 100 Theile Schwefelsäure mit 55 Theilen Weingeist von 15 pCt. Wassergehalt. Beide vertheilen sich unter einander auf folgende Weise. Man hat

66,5 Schwefelsäure,	verbunden mit	28	Aether zu Aetherschwefelsäure,
33,5 -	- -	13,7	Wasser zu verd. Schwefelsäure,
100,0	ferner	13,3	freien Weingeist.
		55,0	Weingeist v. 15 pCt. Wassergehalt.

Von den 13,7 Theilen Wasser, welche sich mit ⅓ der angewandten Schwefelsäure verbunden haben, waren 6,7 Theile mit den 28 Theilen Aether zu Alkohol verbunden, und 7 Theile waren mit diesen 34,7 Theilen Alkohol gemengt. Man hat hier ferner angenommen, dass alles Wasser, welches die mit dem Aether verbundene Schwefelsäure als Hydrat enthielt, an die gebildete Aetherschwefelsäure gebunden bleibt.

Als Resultat dieser Berechnung stellt sich heraus, dass die Mischung neben der Aetherschwefelsäure und dem freien Weingeist eine verdünnte Schwefelsäure enthält, in welcher auf 33,5 Theile Schwefelsäure nicht mehr als 13,7 Wasser, oder auf 100 Theile Schwefelsäure 40 Theile Wasser vorhanden sind. Nimmt man an, dass sich zu dieser verdünnten Schwefelsäure das Wasser addirt, welches die 13,3 Theile Weingeist beigemengt enthalten, nämlich noch zwei Theile, so enthält die verdünnte Säure auf 100 Theile Schwefelsäure 47,2 Theile Wasser. Nach den oben angegebenen Bestimmungen kann diese verdünnte Schwefelsäure bei 140°, nämlich bei der Temperatur, bei welcher die Mischung Aether giebt, nicht sieden; sie giebt aber, wie oben bemerkt, eine Quantität Wasser ab, welche ihrer Tension bei dieser Temperatur entspricht.

Die Temperatur, bei welcher die angegebene Aethermischung zu kochen anfängt, ist niedriger als 140°. Dies kann natürlich nicht anders seyn, indem freier Weingeist vorhanden ist, wodurch der Siedpunct herabgestimmt wird. Im Anfang destillirt auch ein Gemisch von Aether mit Weingeist, und erst wenn kein Weingeist mehr kommt, steigt sie bis auf 140°.

Die Zersetzung der Aetherschwefelsäure wird durch ein Uebermaafs von Schwefelsäure aufgehalten. Wenn man z. B. 3 Theile Schwefelsäure mit 1 Theil Weingeist vermischt, so kann diese Mischung bis auf 150° erhitzt werden, ehe sich Aether bildet; nimmt man 4 Theile Schwefelsäure, so bildet er sich erst bei 170°, aber unmittelbar über dieser Temperatur wirken die Bestandtheile des Aethers zerlegend auf die Schwefelsäure: es entwickelt sich neben dem Aether schweflige Säure, ölbildendes Gas, es scheidet sich Kohle ab, und ein Theil des Wassers der zerlegten Schwefelsäure destillirt mit dem Aether über. Die meisten organischen Materien verhalten sich bei Temperaturen über 170° gegen die Schwefelsäure auf gleiche Weise. Erhitzt man z. B. Sägespäne mit Schwefelsäure auf 176 bis 180°, so entwickelt sich Wasser, schweflige Säure und Kohlensäure.

Bei fortgesetzter Destillation der Aethermischung müssen dieselben Erscheinungen eintreten. In demselben Verhältniss, als Aether, und mit

Digitized by Google

diesem Wasser, hinweggegangen ist, wächst das Verhältniss der rückbleibenden Schwefelsäure zu der noch vorhandenen Aetherschwefelsäure; es bedarf, um ferner Aether zu erhalten, einer immer steigenden Temperatur; bei 150 bis 160° erhält man noch Aether und Wasser, bei Temperaturen über 170° tritt schon Zersetzung ein.

Wenn, wie die Erfahrung zeigt, eine und dieselbe Menge Schwefelsäure, bis ins Unendliche fort, den nachfliefsenden Weingeist in Aether verwandeln kann, so muss nothwendig bei der Temperatur der Aetherbildung eben so viel Wasser überdestilliren, als der Alkohol als *Hydrat* enthält.

Genaue Versuche von Mitscherlich haben gezeigt, dass mit 80 Theilen Aether gleichzeitig 20,9 Theile Wasser überdestilliren. Beide zusammen geben mithin so genau, als es nur Versuche zulassen, das Verhältniss, in dem sich Aether und Wasser zu Alkohol verbinden.

Die Aetherbildung durch Schwefelsäure, auf die einfachste Weise ausgedrückt, besteht also darin, dass sich bei 140° der Alkohol von der Schwefelsäure *als* Aether und Wasser, d. h. in dem nämlichen Verhältniss, worin beide Alkohol bilden, trennt. Wir wissen, dass der Aether von der Aetherschwefelsäure, und das Wasser von der verdünnten Schwefelsäure herrührt.

Nur wenn das Verhältniss des zufliefsenden Alkohols zu dem als Aether und Wasser übergehenden ungeändert bleibt, behält die Schwefelsäure ihre ätherbildende Eigenschaft bis ins Unendliche fort. Kommt mit dem nachfliefsenden Alkohol mehr Wasser hinzu, als überdestillirt, so verliert die Schwefelsäure sehr bald ihr Vermögen, Aether zu bilden. Phosphorsäure und Arseniksäure verhalten sich gegen Alkohol auf eine andere Art, als Schwefelsäure. Im Anfang, wo ihre Mischung mit Weingeist destillirt wird, verliert die neben der Aetherphosphorsäure entstehende verdünnte Phosphorsäure einen Theil ihres Wassers früher, als die Aetherphosphorsäure sich zerlegt, und liefert sie zuletzt Aether, so bleibt ein Phosphorsäurehydrat, welches selbst bei dieser hohen Temperatur kein Wasser mehr abgiebt; im Gegentheil wird schon hierbei ein Theil des Aethers zersetzt in Weinöl und in Weingeist.

Durch Chlorcalcium, Kali und Natron, obgleich sie grofse Verwandtschaft zum Wasser haben, kann man dem Alkohol sein Wasser nicht entziehen, d. h. keinen Aether gewinnen; die concentrirtesten Auflösungen dieser Substanzen in Alkohol geben schon bei 120° allen Alkohol ab.

Ehe man das Verhalten der Schwefelsäure zum Alkohol und die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure mit völliger Gewissheit kannte, ist von Mitscherlich (S. dessen Lehrbuch, S. 104) eine Ansicht über die Entstehung des Aethers aufgestellt worden, welche von der eben entwickelten wesentlich abweicht.

Mitscherlich, ohne auf die entstehende Aetherschwefelsäure Rücksicht zu nehmen, setzt nämlich voraus, dass die Schwefelsäure das Vermögen besitze, durch ihre blofse Berührung bei 140° den Alkohol in Wasser und Aether zerfallen zu machen. Er vergleicht diese Erscheinung mit der noch unerklärten Wirkung des Manganhyperoxyds auf oxydirtes Wasser, der Hefe auf die Zuckerlösungen, von denen man weifs, dass sie durch blofse Berührung, ohne irgend eine Verbindung einzugehen, eine Zersetzung in ihre Bestandtheile oder in neue Verbindungen veranlassen. Es giebt aber keine Ansicht, deren Unrichtigkeit

Digitized by Google

sich leichter beweisen liefse. Wenn es nämlich nach dieser Ansicht nicht die Aetherschwefelsäure ist, welche den Aether liefert, sondern wenn dieser erst durch die Einwirkung oder Berührung der freien verdünnten Schwefelsäure auf den noch freien Alkohol gebildet wird, so müsste man durch Destillation der Aethermischung ohne Ersatz des Weingeistes, nach der S. 114 gegebenen Auseinandersetzung, auf 55 Theile Weingeist von 85 pCt. nur so viel Aether erhalten können, als den 13,3 freiem Weingeist entspricht, nämlich nur 8,8 Gewichtstheile Aether; man erhält aber, wenn die Destillation so weit fortgesetzt worden ist, dass die Mischung anfängt, sich zu zersetzen, 30 Theile Aether und 9 Theile Alkohol.

Wenn man ferner eine Mischung von 100 Theilen Schwefelsäurehydrat, 40 Theilen Wasser und 50 Theilen Alkohol in eine Glasröhre bringt, diese zuschmilzt und in einem Bad von Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 140° erhitzt, so findet man nach dem Oeffnen, dass sich nicht die kleinste Spur Aether gebildet hat. Der erste Versuch beweist, dass die Aetherschwefelsäure allein es ist, welche den Aether liefert, und der andere zeigt aufs Klarste, dass der Contact der Schwefelsäure, unterstützt von einer Temperatur von 140°, an der Aetherbildung keinen Antheil hat.

Die Mitwirkung der Aetherschwefelsäure bei der Bildung des Aethers ist durch die Versuche von Hennell zuerst dargethan worden; er hielt diese Säure für eine Verbindung von ölbildendem Gas mit wasserfreier Schwefelsäure; aber diese Voraussetzung, welche gegen seine eigenen Analysen streitet, liefs das gleichzeitige Auftreten des Wassers unerklärt.

Aetherin (Weinölcampher). Entdeckt von Hennell. Wenn die aus dem ätherschwefelsauren Aetherol (s. d. A.) durch Erhitzen mit Wasser abgeschiedene ölartige Flüssigkeit, ein Gemenge von Aetherol mit Aetherin, an einem kühlen Ort ruhig stehen gelassen wird, so scheidet sich das Aetherin von dem Aetherol kristallinisch ab; das halbflüssige körnige Gemenge wird durch Filtriren grofsentheils von dem Aetherol getrennt, und der Rest desselben durch Pressen zwischen Fliefspapier entfernt. Das Aetherin lässt sich durch Auflösen in Aether oder Alkohol und Verdampfen der Lösung bis zur Kristallisation noch weiter reinigen.

Das Aetherin ist glänzend weifs, bildet gewöhnlich lange, durchsichtige Prismen, ist ziemlich hart, leicht zerreiblich, zwischen den Zähnen knirschend; es besitzt keinen Geschmack, riecht beim Erwärmen dem Aetherol ähnlich, und ist im Weingeist, noch leichter im Aether löslich; sein specif. Gewicht ist 0,980; es schmilzt bei 110°, siedet bei 260°, und lässt sich ohne Veränderung destilliren. Seine Zusammensetzung ist die nämliche, wie die des Aetherols, und, so wie die ebenbeschriebenen Eigenschaften, vorzüglich von Serullas ausgemittelt worden. Nach der Analyse von Hennell enthält das Aetherin 82,106 Kohlenstoff, 13,444 Wasserstoff (Verlust 4,45).

Aetherische Oele (Wesentliches Oel. — *Huile volatile.* — *Essence*). Durch Destillation einer grofsen Anzahl Pflanzenstoffe mit Wasser erhält man diese mehr oder weniger flüchtigen, im Wasser sehr wenig löslichen Flüssigkeiten, welche mehrentheils den ganzen Geruch des Pflanzenstoffs besitzen, meistens farblos und zuweilen eigenthümlich gefärbt sind; sie sind leicht entzündlich, brennen mit stark

Digitized by Google

leuchtender, rufsender Flamme, und erleiden durch die Einwirkung des Wassers und der Luft besondere Veränderungen.

Diesen Körpern sehr ähnlich sind andere Verbindungen, welche durch trockne Destillation von Pflanzen und Thiersubstanzen entweder für sich allein, oder mit Zusatz von Kalk und andern starken Basen künstlich erzeugt werden (sogenannte empyreumatische Oele), und die man ihrer Beschaffenheit und Eigenschaften wegen zu dieser Classe rechnet.

Manche von diesen Oelen finden sich fertig gebildet in der organischen Natur, wie in den Citronen- und Pomeranzenschaalen, aus denen sie durch blofses Auspressen schon erhalten werden können; andere fliefsen aus Bäumen in Verbindung mit Harzen als sogenannte Balsame aus. Man hat ferner bewiesen, dass andere durch Berührung des Pflanzenstoffs mit Wasser erst erzeugt werden. Dahin gehören vorzüglich zwei: das ätherische Oel der bittern Mandeln (Bittermandelöl) und des Senfs (Senföl); und bei andern riechenden Stoffen, wie Lindenblüthe, Jasminblüthe, vermuthet man wohl die Gegenwart eines ätherischen Oels, welches aber durch Berührung mit Wasser verändert wird, oder darin so auflöslich ist, dass seine Abscheidung nicht gelingt. Sehr viele dieser Oele sind Gemenge von festen talg- oder campherartigen Körpern (Stearopten) mit flüssigen Oelen (Elaeopten), andere Gemenge von flüssigen ölartigen Säuren mit indifferenten Oelen; manche derselben enthalten Stickstoffverbindungen, wie Blausäure oder Ammoniak.

Ihren physischen Eigenschaften nach unterscheidet man flüchtige Oele, welche im Wasser zu Boden sinken, schwere, von anderen, welche auf dem Wasser schwimmen, leichte ätherische Oele.

Ihrer Zusammensetzung nach unterscheidet man sie in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Oele.

Unter die sauerstofffreien ätherischen Oele, die ohne Ausnahme leichter als Wasser sind, gehören: alle Oele, die aus Pinusarten gewonnen werden, und die unter den Namen Terpentinöl, Kienöl und Templinöl im Handel vorkommen, ferner Citronenöl, Oel aus dem Copaivabalsam, Wachholderbeerenöl, das indifferente Oel des Nelkenöls und das indifferente Oel des Baldrianöls.

Aus der folgenden Zusammenstellung von Analysen ergiebt sich das merkwürdige Resultat, dass alle säurefreien ätherischen Oele einerlei procentige Zusammensetzung besitzen. Das Steinöl gehört nicht zu dieser Classe, da es, nach Allem, was man darüber weifs, kein Product der Vegetation ist. Auf alle diese Oele passt die Formel $C_5 H_8$ oder $C_{10} H_{16}$ vollkommen, aber nur bei dreien, bei dem Terpentinöl, Citronenöl und Copaivabalsamöl, die mit Chlorwasserstoffsäure Verbindungen eingehen, lässt sich mit einiger Gewissheit sagen, dass sie der Ausdruck ihrer theoretischen Zusammensetzung ist.

Terpentinöl, käufliches.

	Dumas	Blanchet u. Sell	Herrmann	Saussure
Kohlenstoff	88,4	88,05	88,88	87,788
Wasserstoff	11,6	11,57	11,12	11,646
	100,0	99,62	100,00	99,434

Digitized by Google

Templinöl (*Pinus Mugho*).

	Blanchet u. Sell	
Kohlenstoff	87,95	88,19
Wasserstoff	11,62	11,67
	99,57	99,86

Terpentinöl (*v. Abies pectinata*).

	Blanchet u. Sell	
	88,67	88,42
	11,40	11,64
	100,07	100,06

Citronenöl.

	Dumas	Blanchet u. Sell	Herrmann
Kohlenstoff	88,45	87,98	88,5
Wasserstoff	11,46	11,57	11,5
	99,91	99,55	100,0

Copaivabalsamöl.

	Blanchet	
Kohlenstoff	87,74	88,51
Wasserstoff	11,66	11,57
	99,40	100,08

Wachholderbeerenöl.

	Blanchet	
	flüchtiges	weniger flüchtiges
	88,41	87,72
	11,52	11,59
	99,93	99,31

Nelkenöl, indifferentes.

	Ettling
Kohlenstoff	88,384
Wasserstoff	11,766
	100,150

Baldrianöl, indifferentes.

	Ettling
	88,67437
	11,84678
	100,52115

Unter den sauerstofffreien Oelen kommt das Terpentinöl und Copaivabalsamöl in Verbindung mit Harz als sogenannter Balsam vor. Man hat nun von diesen beiden Oelen das Harz, das Colophonium (Blanchet und Sell) und das Copaivabalsamharz (H. Rose), analysirt, und hat es so zusammengesetzt gefunden, dass man es als das Oxyd des Oels $C_{10} H_{16} + O$ betrachten kann. Es ist möglich und wahrscheinlich, dass die harzähnlichen Körper, in welche sich viele Oele durch den Einfluss des Sauerstoffs der Luft verwandeln, oder die mit ihnen vorkommen, in einer ähnlichen einfachen Beziehung zu den Oelen stehen. Was bei den beiden angeführten Harzen sonderbar erscheint, ist die Gleichheit ihrer Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Campher.

Unter den sauerstoffhaltigen Oelen giebt es bis jetzt noch keine Beobachtungen, welche ihre Zusammensetzung mit einander in Beziehung bringen könnte. Viele von diesen Oelen sind Gemenge von zwei unter sich verschiedenen flüchtigen, oder von festen mit flüssigen. Die Zusammensetzung des flüssigen Theils ist unbekannt, denn es gelingt wohl, den festen Theil vollkommen rein zu bekommen, aber zu eine gänzlichen Trennung des festen Oels von dem flüssigen hat man bis jetzt noch kein Mittel. So ist z. B. die Zusammensetzung des flüssigen Theils vom Anis-, Fenchel- und Rosenöl noch nicht bekannt. In manchen Oelen bilden sich durch Einwirkung der Luft oder des Wassers Kristalle; diese sind zum Theil Verbindungen des Oels mit Wasser (Hydrate) oder auch Benzoesäure.

Man hat ferner die Beobachtung gemacht, dass die sauerstoffhaltigen Oele in um so gröfserer Menge im Weingeist löslich sind, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Dies bezieht sich nicht auf den Alkohol (wasserfreien Weingeist), der sich meistens in jeder Quantität

Digitized by Google

mit den Oelen vermischen lässt, und wie es scheint steht ihre Löslichkeit im Wasser in derselben Beziehung zu ihrer Zusammensetzung. In Hinsicht auf ihren Geruch hat man eine sehr sonderbare Erfahrung, wenigstens bei den sauerstofffreien Oelen gemacht, denn diese besitzen im reinsten Zustande, z. B. frisch über gebranntem Kalk in einem luftleeren Gefäfs destillirt, so gut wie keinen Geruch, und Citronenöl lässt sich alsdann von Terpentinöl und Wachholderbeerenöl nicht im geringsten unterscheiden; eine Aussetzung von einigen Minuten an die Luft reicht aber hin, um sie stark riechend zu machen Streicht man etwas Wachholderbeerenöl auf ein Stück Papier, so erhält es einen durchdringend starken Geruch, aber in wenig Augenblicken ist die Stelle klebrig und das Oel in Harz verwandelt. Hier scheint also der Act der Oxydation den Geruch zu bedingen; wir kennen eine ähnliche Thatsache bei dem Arsen. Weder metallisches Arsen noch arsenige Säure besitzen Geruch; im Moment, wo Arsen verdampft und sich oxydirt, verbreitet er aber den penetrantesten Knoblauchgeruch. Eine andere nicht minder interessante Erscheinung ist z. B., dass frische Pflanzenstoffe zuweilen keinen Geruch besitzen und erst beim Trocknen sehr stark riechen, und umgekehrt, dass sehr stark getrocknete Pflanzenstoffe ihren Geruch vollständig verlieren, ihn aber sogleich wieder annehmen, wenn Wasser oder Feuchtigkeit hinzukommt.

Die Wirkung von Chlor und Brom auf die ätherischen Oele ist so viel wie nicht untersucht; nur bei zweien, beim Bittermandelöl (s. Benzoyl) und Zimmtöl (s. Cimamyl), hat man eigenthümliche Verhältnisse gefunden. Bringt man Jod mit manchen ätherischen Oelen zusammen, so entsteht eine Art Verpuffung; es bilden sich jodhaltige Producte, die nicht untersucht sind.

Die ätherischen Oele lassen sich mit manchen Pflanzensäuren, vorzüglich mit starker Essigsäure, mischen; durch Mineralsäuren werden sie häufig zersetzt; durch Mischen mit Salpetersäure entsteht bei mehreren eine Entzündung mit Flamme. Mit Kupferoxyd, braunem Bleioxyde, erwärmt, werden die sauerstofffreien ätherischen Oele verändert, es bildet sich Wasser, und die Oxyde werden theilweise ihres Sauerstoffs beraubt. Eine Wasserstoffentziehung scheint ebenfalls durch salpetersaures Quecksilberoxyd, Sublimat, Stickoxydgas, Zinnchlorid, Antimonchlorid stattzufinden. Im Allgemeinen bemerken wir, dass wohl über das Verhalten der ätherischen Oele zu andern chemischen Verbindungen zahllose abgerissene Versuche vorliegen, es ist aber bei den meisten nie zu einer folgerechten Untersuchung gekommen, so dass sich kein irgend werthvoller Schluss daraus ziehen lässt.

Die ätherischen Oele lösen sich in geringer Menge im Wasser auf, und ertheilen ihm jedes seinen eigenthümlichen Geruch. (Destillirte Wasser.)

Wir werden bei jedem in chemischer Hinsicht interessanten Oel die bemerkenswerthesten Verhältnisse und Eigenschaften berühren.

Aetherol (Aetherin. — Süfses Weinöl. — Schwefelsäurefreies Weinöl. — *Huile douce de vin*). Wenn man ätherschwefelsaures Aetherol mit Wasser gelinde erwärmt, so wird es in Aetherschwefelsäure und in eine leichte ölartige Flüssigkeit zerlegt, die sich auf die Oberfläche des Wassers begiebt. Diese ölartige Materie ist ein Gemenge von zwei Substanzen von einerlei Zusammensetzung, einer festen und einer flüssigen.

Digitized by Google

Ihres Zusammenhangs mit den Aetherverbindungen wegen, haben wir die feste — Aetherin, die flüssige — Aetherol genannt. Die feste ist auch unter dem Namen Weinölcampher bekannt. Man hat beide Substanzen von einander und von der sauren, wässerigen Flüssigkeit zu trennen, auf welcher sie schwimmen.

Zu diesem Zwecke nimmt man die obere Schicht vermittelst einer Saugröhre (S. Pipette) ab, giefst sie in eine Schale, in welcher nach einigen Tagen an einem kühlen Ort das Aetherin kristallisirt, und wenn man bemerkt, dass sich die Kristalle nicht mehr vermehren, so bringt man das Ganze auf ein angefeuchtetes Filter und wäscht mit Wasser aus, bis sein Inhalt nicht mehr sauer ist; man steckt nun den Trichter auf eine Flasche, das Aetherol fliefst nach dem Trocknen des Filters in die Flasche, und das feste kristallinische Aetherin bleibt auf dem Papier zurück.

Das nach dieser Methode erhaltene Aetherol ist schwach gelblich, dickflüssig, von 0,921 specif. Gewicht (Serullas), siedet bei 280° (Serullas), bei — 25° ist es dick wie Terpentin, bei — 35° wird es fest; es besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, leitet im reinen Zustande die Elektricität nicht. Kalium behält darin seinen Glanz. Es ist im Aether leicht, im Weingeist schwieriger löslich.

	Zusammensetzung:		Serullas
4 At. Kohlenstoff	305,748	85,965	85,5
8 At. Wasserstoff	49,918	14,035	13,3
	355,666	100,000	98,8

Der Unterschied in dem von Serullas gefundenen Resultate von dem berechneten ist, vorzüglich was den Wasserstoff betrifft, zu grofs, als dass man ihn einem Fehler zuschreiben könnte. Der Natur der Analyse nach hätte etwas mehr wie 14,29 pCt. Wasserstoff erhalten werden müssen, das Maximum war aber 13,9; man muss also voraussetzen, dass die von Serullas analysirte Substanz nicht ganz rein gewesen ist, oder dass das Aetherol eine andere Zusammensetzung besitzt; die theoretische Zusammensetzung des ätherschwefelsauren Aetherols und seine Bildung macht aber die letztere Meinung unwahrscheinlich; jedenfalls müssen weitere Versuche darüber entscheiden.

Von dem Aetherol scheint die früher mit süfsem Weinöl bezeichnete Materie wesentlich in ihrer Zusammensetzung verschieden zu seyn, obgleich beide in ihren Eigenschaften sich sehr ähnlich sind.

Bei der Aetherbereitung im Grofsen wird der rohe Aether mit Kalkmilch vermischt rectificirt; auf dem wässerigen Rückstande schwimmt nun das schon lange bekannte Weinöl in Gestalt eines gelben, dickflüssigen Oels; diese Farbe kann ihm durch Kalihydrat oder durch concentrirte Schwefelsäure entzogen werden; mit Schwefelsäure gemengt, schwärzt es sich, ohne sich damit zu verbinden, und beim Zusatz von Wasser scheidet es sich farblos ab; es besitzt einen dem Aetherol sehr ähnlichen Geruch; sein specif. Gewicht ist 0,9174 bei 10,5° (Dumas u. Boullay); es lässt sich ohne Veränderung destilliren; ist sehr wenig im gewöhnlichen Weingeist löslich, leicht im Aether; wird an der Luft terpentinartig und leichter löslich im Weingeist; entzündet sich mit Salpetersäure unter starkem Aufwallen, und hinterlässt eine röthliche, nach Moschus riechende, harzartige Materie (Ehrhard), wird durch Chlor unter Salzsäurebildung in eine gelblichweifse harzartige Masse verwan-

Digitized by Google

delt. Nach der Analyse von Dumas und Boullay enthält diese Substanz 88,58 Kohlenstoff und 11,42 Wasserstoff; nach den Versuchen von J. L. jedenfalls mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, als das Aetherol (gefunden 87,72 Kohlenstoff, 11,6 Wasserstoff, Verlust 0,68). Diese Differenz ist zu grofs, als dass man beide Substanzen für identisch halten könnte.

Aetherol, ätherschwefelsaures (Weinschwefelsaures Weinöl. — Schwefelsaures Aetherin. — Weinöl. — *Sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné*). Unter dem Namen Weinöl kennt man schon lange einen ölartigen, schweren Körper, dessen Zusammensetzung und Verhalten zuerst von Hennel und Serullas näher ausgemittelt worden ist. Mit den verschiedenen Ansichten über die Constitution des Aethers wechselte diese Verbindung ihren Namen. Wir haben es, von seinen Zersetzungsproducten ausgehend, als ätherschwefelsaures Aetherol bezeichnet.

Zu Ende der Aetherdarstellung, wenn der Rückstand anfängt, sich zu zersetzen, destillirt eine schwere, ölartige Flüssigkeit über, während sich gleichzeitig schweflige Säure und ölbildendes Gas entwickeln. Man erhält diese Substanz direct, obwohl im Verhältniss zu den angewandten *Materialien*, in geringer Menge, wenn man 2½ Th. Schwefelsäure mit 1 *Th.* Alkohol destillirt, oder wenn unter der Luftpumpe getrocknete ätherschwefelsaure Alkalien für sich der Destillation unterworfen werden. Am besten verfährt man, wenn das vollkommen trockne ätherschwefelsaure Salz, mit seinem gleichen Gewichte frisch gebranntem Kalk gemengt, bei nicht sehr hoher Temperatur destillirt wird. Man hat die gröfste Vorsicht auf das Austrocknen des Salzes zu verwenden, denn die Ausbeute vermindert sich im Verhältniss zur vorhandenen Feuchtigkeit. Nach den beiden ersten Verfahrungsweisen ist das ätherschwefelsaure Aetherol mit Weingeist, schwefliger Säure oder Aether verunreinigt; man wäscht es mit etwas kaltem Wasser, bringt es unter die Luftpumpe über concentrirte Schwefelsäure, und pumpt die Luft langsam aus, um einen Verlust durch zu schnelles Entweichen der schwefligen Säure oder des Aethers zu vermeiden. Nach dem letzteren Verfahren zu seiner Darstellung erhält man diese Verbindung in Weingeist aufgelöst und frei von schwefliger Säure. Man versetzt das Destillat mit etwas Wasser, wodurch das ätherschwefelsaure Aetherol gefällt wird, und reinigt es auf die nämliche Art.

Das ätherschwefelsaure Aetherol ist eine dickflüssige, farblose Flüssigkeit, von 1,135 specif. Gewicht (Serullas), von aromatischem Geruch und ähnlichem kühlenden Geschmack; es siedet bei einer hohen Temperatur und lässt sich ohne Veränderung destilliren, wenn es ganz frei vom Wasser ist. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure wird es zuweilen smaragdgrün, und wird dann an der Luft wieder farblos. Kalium behielt darin bei gewöhnlicher Temperatur seinen Glanz; beim Erhitzen entsteht aber Schwefelkalium und andere nicht näher untersuchte Producte. Im Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Seine Zusammensetzung ist nach Serullas und J. L. folgende:

1 At. Aetherschwefelsäure	1470,476	80,523
1 At. Aetherol ($C_4 H_3$)	355,666	19,476
	1826,142	100,000

Digitized by Google

oder:		
2 At. Schwefelsäure	1002,330	54,887
8 At. Kohlenstoff	611,496	33,485
18 At. Wasserstoff	112,316	6,150
1 At. Sauerstoff	100,000	5,476
	1826,142	100,000

Die Entstehung dieses Körpers durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalk mit gebranntem Kalk giebt, wie es scheint, einen genügenden Beweis für die Richtigkeit der angeführten Analyse. Wenn man nämlich von 3 At. Aetherschwefelsäure $= 6SO_3 + 12C + 30H + 3O$
4 At. Schwefelsäure u. 1 At. Alkohol $= 4SO_3 + 4C + 12H + 2O$
abzieht, so bleibt . . . . . $2SO_3 + 8C + 18H + O$
entsprechend der Zusammensetzung des ätherschwefelsauren Aetherols.

Erwärmt man ätherschwefelsaures Aetherol mit Wasser, so zerfällt es gänzlich in Aetherschwefelsäure, die sich im Wasser löst, und in Aetherol, welches sich auf die Oberfläche des Wassers begiebt. Wässerige Alkalien verhalten sich wie Wasser. Mit einer geistigen Lösung von Schwefelkalium KS_5 oder KS_3 erwärmt, entsteht ein ätherschwefelsaures Salz, und die darüber schwimmende Flüssigkeit enthält einen schwefelreichen, ölartigen Körper, den Zeise Thialöl genannt hat (Schwefeläther ol).

Die Angaben von Hennel weichen in vielen Stücken von den eben dargelegten Thatsachen ab; nach ihm ist das specif. Gewicht dieser Substanz 1,05; es wird nach längerer Zeit dickflüssig, setzt Kristalle von Aetherin ab, und enthält in 100 Th. 53,7 Th. Kohlenstoff, 8,3 Wasserstoff und 37 Schwefelsäure. Diese Analyse ist offenbar unrichtig, was Hennel in so fern zugiebt, als er gefunden hat, dass die Menge der Schwefelsäure veränderlich ist. Die Ursache dieser Verschiedenheit liegt also darin, dass Hennel das zu Ende der Aetherbereitung übergehende ätherschwefelsaure Aetherol, um es von beigemischter schwefliger Säure zu reinigen, mit kohlensaurem Kali abwäscht. Die Alkalien wirken aber zerlegend. (S. Aetherol.)

Aetheroxalsäure. Von E. Mitscherlich entdeckt. Formel: $C_4 H_{10} O + 2Ox$; $AeO + 2\bar{O}x$. Die Aetheroxalsäure wird durch Zersetzung des Oxaläthers vermittelst Alkalien gebildet; sie lässt sich nur mit Wasser verdünnt darstellen, und besitzt nur in Verbindung mit Basen einige Beständigkeit. Versetzt man ätheroxalsauren Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine saure Flüssigkeit, die, mit Basen neutralisirt, wieder ätheroxalsaure Salze bildet. Dampft man sie ab, gleichgültig, ob in der Wärme, oder bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man zuletzt nur Kristalle von Oxalsäure.

Aetheroxalsaure Salze. Von diesen Salzen hat Mitscherlich nur wenige untersucht; man weifs kaum mehr, als dass sie existiren. Zur Darstellung des ätheroxalsauren Kalis löst man Oxaläther in Alkohol, und versetzt ihn nach und nach in kleinen Portionen mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol, bis sich in der Flüssigkeit ein Salz in kristallinischen Schuppen niederschlägt; dieser Niederschlag ist ätheroxalsaures Kali; er wird durch Waschen mit Alkohol rein erhalten. Wenn man bei seiner Darstellung einen Ueberschuss von Kaliauflösung

Digitized by Google

zusetzt, so erhält man dieses Salz nicht, denn es wird von Alkalien, wie alle Salze, welche diese Säure bildet, in oxalsaures Salz und Weingeist zersetzt. Das Kalisalz erträgt eine Temperatur von 100° ohne Zersetzung, im Wasser ist es sehr löslich und kristallisirt daraus nur schwierig. Die Formel für seine Zusammensetzung ist $AeO + \bar{O}x_2 + KO$ ohne Kristallwasser. Aus dem Kalisalz lässt sich, zur Darstellung anderer Salze, die Aetheroxalsäure auf folgende Weise abscheiden. Man löst es in wässerigem Weingeist und versetzt die Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure. Das im verdünnten Weingeist sehr schwer lösliche schwefelsaure Kali scheidet sich ab, und die in der Auflösung enthaltene Säure kann nur mit kohlensaurem Baryt oder Kalk neutralisirt werden. Das Baryt- und Kalksalz lässt sich im Wasserbade abdampfen und kristallisiren. Kupferoxyd, mit der Säure in Berührung, zerlegt sie, indem sich oxalsaures Kupferoxyd bildet. Auf eine ähnliche Art werden die löslichen ätheroxalsauren Salze zersetzt, wenn sie mit neutralen Kupferoxyd-, Manganoxydul-, Kupferoxydul-, Zinkoxyd- und Bleioxydsalzen vermischt und erwärmt werden.

Aetheroxamid (*Oxamethane*). Product der Einwirkung von Ammoniak auf Oxaläther.

Formel: $C_8 H_{14} N_2 O_6$

Zusammensetzung:

8 At. Kohlenstoff	=	611,496	26,129
14 At. Wasserstoff	=	87,356	7,465
2 At. Stickstoff	=	177,036	15,129
6 At. Sauerstoff	=	600,000	51,275
1 At. Aetheroxamid	=	1475,888	100,000

Das Aetheroxamid ist von mehreren Chemikern beinahe gleichzeitig entdeckt worden. Dumas, Mitscherlich und Ettling haben sich mit seiner Analyse beschäftigt, und ganz übereinstimmende Resultate erhalten.

Die Darstellung des Aetheroxamids gelingt am leichtesten, wenn man Oxaläther in Alkohol bringt, welcher mit trocknem Ammoniakgas gesättigt ist; es bildet sich ebenfalls, wenn man die geistige Auflösung des Oxaläthers so lange mit kleinen Portionen wässerigen ätzenden Ammoniaks versetzt, bis ein weifses Pulver (Oxamid) anfängt sich abzusetzen; es entsteht ferner, wenn man Oxaläther mit Ammoniakgas sättigt. Nach den bei den ersteren Methoden kristallisirt das Aetheroxamid beim langsamen Verdunsten der geistigen Lösung heraus. Durch ein nochmaliges Lösen in Alkohol wird es rein und frei von Oxamid und von kleesaurem Ammoniak erhalten.

Das Aetheroxamid kristallisirt in glänzenden Blättern oder in durchsichtigen, abgestumpften Säulen; es schmilzt noch unter 100°, und sublimirt sich bei höherer Temperatur (nach Dumas erst über 220°) in strahlenförmigen Blättchen. In Alkohol ist es in der Wärme ohne Veränderung löslich, durch Kochen mit Wasser wird es aber zersetzt, es geht Weingeist hinweg und die Flüssigkeit enthält saures kleesaures Ammoniak. Mit essigsaurem Bleioxyd oder mit Kalksalzen giebt die kalt gesättigte wässerige Lösung keinen Niederschlag, damit gekocht, entsteht aber kleesaurer Kalk und kleesaures Bleioxyd.

Digitized by Google

Löst man Aetheroxamid in ätzendem Ammoniak auf, so wird es sogleich und gänzlich in Oxamid und Weingeist zersetzt.

Der oben erwähnten Formel nach kann man das Aetheroxamid als eine Verbindung von 2 At. Oxalsäure, 1 At. Ammoniak und 4 At. ölbildendem Gas betrachten, allein da man weifs, dass Ammoniak und Oxalsäure beim Zusammenbringen von Oxaläther und Ammoniak sich gegenseitig in der Art zerlegen, dass die Oxalsäure, und nicht der Aether, Sauerstoff verliert, so geht aus seiner Darstellung schon hervor, dass es eine Verbindung von Oxaläther und Oxamid nach der Formel

$$C_2 O_3 + C_4 H_{10} O + C_2 O_2 N_2 H_4,$$

oder ätheroxalsaures Ammoniak $2 C_2 O_3 + C_4 H_{10} O + N_2 H_5$ minus 1 Atom Wasser ist.

Aetherphosphorsäure (Weinphosphorsäure, Phosphorweinsäure. — *Acide phosphovinique*). Verbindung von Phosphorsäure mit Aether.

Formel: $P_2 O_5 + C_4 H_{10} O$; $P_2 O_5 + Ae O$

Zusammensetzung in dem bei 120° getrockneten Barytsalz nach J. L.:

1 At. Phosphorsäure		= 892,310	65,589
1 At. Aether =	4 At. Kohlenstoff	= 305,748	22,473
	10 At. Wasserstoff	= 62,398	4,587
	1 At. Sauerstoff	= 100,000	7,351
		1360,456	100,000

Die Existenz einer der Aetherschwefelsäure ähnlichen Verbindung von Aether mit Phosphorsäure ist zuerst von Lassaigne dargethan worden, aber die Untersuchung der Säure und mehrerer ihrer Salze, verdankt man Pelouze.

Diese Säure wird gebildet, wenn man geglühte oder ungeglühte Phosphorsäure von starker Syrupconsistenz mit ihrem gleichen Gewicht Weingeist von 95 pCt, Alkoholgehalt, mit welchem sie sich bis zu 80° von selbst erhitzt, einige Minuten bei dieser Temperatur erhält. Besitzt die Phosphorsäure ein specif. Gewicht von 1,2 oder darunter, so verändert sie den Weingeist nicht. Diese Säure entsteht ebenfalls, obwohl in etwas geringerer Menge, wenn man das Gemenge in einem Eisbade vornimmt, wodurch alle Erhitzung vermieden wird. Die Menge der Aetherphosphorsäure, welche in der Kälte entsteht, verhält sich zu der in dem erwärmten Gemisch enthaltenen, wie 7 : 9. Im Allgemeinen wird ¼ der angewandten syrupartigen Phosphorsäure in Aetherphosphorsäure verwandelt.

Man erhält die Säure rein, wenn aus einer Auflösung von ätherphosphorsaurem Baryt durch verdünnte Schwefelsäure der Baryt vollständig ausgefällt wird. Die erhaltene verdünnte Säure kann bei gelinder Wärme, zuletzt im luftleeren Raum bis zur Consistenz eines Oels concentrirt und ohne Veränderung aufbewahrt werden; sie besitzt einen beifsenden, sehr sauren Geschmack, ist in allen Verhältnissen in Aether, Alkohol und Wasser löslich, und wird in diesem concentrirten Zustande durch höhere Temperatur zerlegt, indem sich anfangs ein Gemenge von Aether und Alkohol, später Kohlenwasserstoffgas, und zuletzt Spuren von Weinöl entwickeln; im Rückstand bleibt mit Kohle gemengte Phosphorsäure.

In sehr concentrirter Säure bilden sich kleine, sehr glänzende Kri-

Digitized by Google

stalle, die durch eine Kälte von — 22° nicht vermehrt werden, vielleicht ein Aetherphosphorsäurehydrat. Sie ist im verdünnten Zustande beim Sieden bei weitem nicht so leicht zerlegbar, wie die Aetherschwefelsäure.

Die verdünnte Säure löst Zink und Eisen unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; sie zerlegt die kohlensauren Salze und coagulirt das Eiweis, gleichgültig, ob sie durch Einwirkung gewöhnlicher oder vorher geglühter Säure auf den Alkohol erzeugt worden war.

Aetherphosphorsaure Salze. Diese Salze lassen sich am leichtesten durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsauren Salzen mit ätherphosphorsaurem Baryt darstellen. Die Verbindungen der Aetherphosphorsäure mit Ammoniak, Kali, Natron, Magnesia sind sehr löslich, schwer kristallisirbar; das Strontiansalz ist schwierig kristallisirbar, in heifsem Wasser weniger als in lauwarmem löslich. Mangan-Eisenchlorür, Eisenchlorid, Nickel-, Platin-, Kupferchlorür, Goldchlorid werden durch lösliche ätherphosphorsaure Salze nicht gefällt; mit Zinnchlorür, Quecksilber-, Silber- und Bleisalzen entstehen aber schwerlösliche ätherphosphorsaure Verbindungen, welche in Säuren leicht löslich sind. Das Bleisalz ist am schwerlöslichsten, und enthält kein Kristallwasser.

Aetherphosphorsaurer Baryt.

Formel: $P_2O_5C_4H_{10}O + BaO + 12\,aq.$

Zusammensetzung des wasserfreien Salzes (J. L.):

1 At. Aetherphosphorsäure . .	= 1360,456	58,707
1 At. Baryt	= 956,880	41,293
1 At. ätherphosphorsaurer Baryt	= 2317,336	100,000
1 At. Aetherphosphorsäure . . .	= 1360,456	37,0991
1 At. Baryt	= 956,880	26,0937
12 At. Wasser	= 1349,748	36,8072
1 At. krist. ätherphosphorsaurer Baryt	= 3667,084	100,0000

Das bei der Bildung der Säure angegebene erhitzte Gemenge von Phosphorsäure mit Weingeist wird mit 7 — 8 mal seinem Vol. Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um den freien Alkohol zu verjagen, der Niederschlag von phosphorsaurem Baryt abfiltrirt, und die klare Flüssigkeit bis zur Kristallisation abgedampft. Beim Erkalten kristallisirt das Salz in glänzendweifsen, meistens sechseckigen Blättchen, seine Grundform ist ein sehr kurzes Prisma mit schiefer Grundfläche, es verwittert langsam an der Luft, in Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Das Maximum seiner Löslichkeit im Wasser ist bei 40°, über und unter dieser Temperatur scheidet sich Salz mit Kristallwasser ab. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 3,40, bei 5° 3,30, bei 20° 6,72, bei 40° 9,36, bei 50° 7,96, bei 55° 8,87, bei 68° 8,08, bei 80° 4,49, bei 100° 2,80 Theile Salz auf. Die Auflösung besitzt einen bittern, salzigen Geschmack. Das Salz kann bis zu 200° ohne Zersetzung, aufser dem Verlust an Kristallwasser, erhitzt werden. Bei höherer Temperatur entwickeln sich brennbare Gase, Alkohol, Aether; es bleibt phosphorsaurer Baryt, gemengt mit Kohle.

Digitized by Google

Aetherphosphorsaures Bleioxyd.

Formel: $P_2O_5C_4H_{10}O + PbO$

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes (Pelouze):

1 At. Aetherphosphorsäure . . .	= 1360,456	49,382
1 At. Bleioxyd	= 1394,498	50,617
1 At. Aetherphosphorsaures Bleioxyd	= 2754,954	100,000

Das Salz ist weifs, kristallinisch, im Wasser schwer löslich.

Aetherphosphorsaurer Kalk. Man erhält dieses Salz in Gestalt von kleinen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen, wenn man eine Auflösung von ätherphosphorsaurem Baryt in salpetersauren Kalk oder Chlorcalcium gieſst. Das Salz enthält nach Pelouze 4 Atome Wasser.

Aetherplatinchlorid. Durch Behandlung von Platinchlorid mit Weingeist entsteht diese eigenthümliche Verbindung, welche Zeise entdeckt, untersucht und als entzündliches Platinsalz beschrieben hat. Gewöhnliches Platinchlorid wird in seinem doppelten Gewicht Weingeist von 0,823 in gelinder Wärme mehrere Tage lang digerirt, oder man löst es in seiner 6fachen Gewichtsmenge Weingeist auf und destillirt bis auf ein Sechstel ab; es entwickelt sich Aethergeruch und eine Menge Chlorwasserstoffsäure. Die rückständige Flüssigkeit ist braun oder braungelb, und setzt häufig Platinschwarz ab; man vermischt sie mit Salmiak, und zwar mit $^2/_{11}$ von dem ursprünglichen Gewicht des Platinchlorids, dampft ab bis zur Kristallisation, reinigt die Kristalle durch Pressen zwischen Druckpapier, kristallisirt sie mehrmals um, indem man die letzte Auflösung durch Abdampfen in der Leere über Schwefelsäure concentrirt.

Von diesem reinen Aetherplatinchlorid-Chlorammonium wird eine Auflösung mit gewöhnlichem Platinchlorid so lange versetzt, als noch ein gelber Niederschlag von Platinsalmiak erfolgt; die Auflösungen müssen so concentrirt als möglich genommen werden, damit keine bemerkenswerthe Menge von Platinsalmiak gelöst bleibt; die filtrirte Auflösung enthält nun, bis auf kleine Spuren von Platinsalmiak, reines Aetherplatinchlorid, was man über Schwefelsäure und Kalihydrat in der Leere abdampft.

Man erhält eine nicht kristallinische, blasscitronengelbe Masse, die im Lichte braun, zuletzt schwarz wird; sie zieht keine Feuchtigkeit an und ist schwerlöslich im Wasser und Alkohol, leichter, wenn eine Säure zugegen ist. An der Luft erhitzt, entflammt sich das Salz leicht, liefert bei trockner Destillation Chlorwasserstoffsäure, Kohlenwasserstoffgas, es bleibt ein Gemenge von Kohle mit Platin, das an der Luft verglimmt und metallisches Platin zurücklässt.

Beim Erhitzen der Auflösung, schneller beim Sieden, wird metallisches Platin niedergeschlagen, während ein entzündliches Gas entweicht; die Flüssigkeit enthält alsdann Chlorwasserstoffsäure.

Magnesia, Kali zerlegen diese Verbindung unter Fällung einer braungrünen, schleimigen Materie; mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bringt seine Auflösung einen Niederschlag von Chlorsilber hervor; sie wird nach einiger Zeit von neuem trübe, und es schlägt sich Platinschwarz nieder. Wenn man der Auflösung von Aetherplatinchlorid so viel salpetersaures Silberoxyd zugesetzt hat, dass kein Niederschlag von Chlorsilber mehr erfolgt, die Flüssigkeit nun filtrirt, und nach dem Er-

Digitized by Google

hitzen, wodurch alles Platin gefällt wird, eine neue Portion salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so entsteht ein neuer Niederschlag von Chlorsilber, woraus Zeise schliefst, dass ein Theil des Chlors als Chlorid, wie gewöhnlich, eine andere Portion aber erst dann von dem Silbersalz gefällt wird, wenn die Verbindung, die es constituirt, zerstört ist.

Kupfer, Quecksilber, schlagen aus einer Auflösung des Aetherplatinchlorids das Platin als schwarzen, verpuffenden Absatz nieder; man bemerkt ein gelindes Aufbrausen, und zuweilen einen Geruch nach Aether; die Auflösung enthält nach dieser Zersetzung nur Kupfer- oder Quecksilberchlorid. Schwefelwasserstoffsäure zerlegt die Auflösung ebenfalls unter Entwickelung eines Gases und Fällung eines gelben Niederschlags, welcher in der Wärme nach dem Trocknen mit Funkensprühen verpufft; er verliert schon nach einiger Zeit in der Flüssigkeit, noch mehr beim Waschen, seine gelbe Farbe und wird schwarz; er enthält Schwefel.

Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium verhält sich der Schwefelwasserstoffsäure ähnlich, nur scheint die vom Niederschlage abzuscheidende Flüssigkeit etwas essigsaures Kali zu enthalten (Zeise).

Aus der Analyse der Verbindungen dieses Körpers mit Chlorkalium und Salmiak geht hervor, dass er Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Platin und Chlor genau in den Verhältnissen enthält, dass man ihn als eine Verbindung von 1 At. Aether mit 2 At. Platinchlorid betrachten kann, $C_4 H_{10} O + 2 Pt Cl_2$; es ist aber wahrscheinlich, dass die Art der Verbindung dieser Elemente eine andere ist, man hat aber bis jetzt keine sicheren Anhaltpunkte, um eine andere Formel vorzuziehen.

Aetherplatinchlorid-Ammoniak. Wenn man eine concentrirte Auflösung von Aetherplatinchlorid oder von seinen Verbindungen mit Chlorkalium oder Salmiak, mit Aetzammoniak oder kohlensaurem Ammoniak vermischt, so erhält man diese Verbindung als einen hellgelben Niederschlag, der etwas leichter löslich ist, als Gyps; man wäscht ihn mit Wasser so schnell als möglich ab und trocknet ihn im luftleeren Raume über Schwefelsäure; seine Farbe wird durch den Einfluss des Lichtes und der Luft dunkler, zuletzt schwarz. Es löst sich etwas in Alkohol, kristallisirt nicht; mit Wasser oder Weingeist lange in Berührung, wird es verändert, Kalihydrat entwickelt daraus Ammoniak, die Auflösung zerlegt sich ebenfalls beim Sieden unter Fällung von Platin; in Aetzammoniak löst es sich zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, liefert es brennbares Gas, Chlorwasserstoffsäure und Salmiak, es bleibt ein Gemenge von Kohle und Platin. Ueber seine Zusammensetzung weifs man weiter nichts, als dass es 62,454 Platin und 22,634 Chlor (Zeise) enthält.

Aetherplatinchlorid-Chlorammonium. Die Darstellung dieses Salzes ist in dem Artikel Aetherplatinchlorid beschrieben; es bildet schöne, lange, durchsichtige, gelbe Säulen, die etwas löslicher im Wasser und Weingeist sind, als die entsprechende Kaliumverbindung, mit dem es auch in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen übereinstimmt. Zeise fand darin 55,93 bis 56,392 Platin und 29,9 bis 30,14 Chlor; die übrigen Bestandtheile wurden nicht bestimmt. Das Salz enthält 6,0151 bis 6,352 pCt Kristallwasser.

Aetherplatinchlorid-Chlorkalium. Darstellung wie das vorhergehende Salz, nur dass man, anstatt Salmiak, die rohe, Aetherplatinchlorid enthaltende, Flüssigkeit mit Chlorkalium, und zwar mit ¼ vom Ge-

Digitized by Google

wicht des angewandten Platinchlorids, vermischt und durch fortgesetzte Kristallisationen reinigt. So lange die Flüssigkeit noch freie Säure enthält, kann man das Salz ohne Gefahr, es zu zersetzen, in der Wärme auflösen und abdampfen, in dem Maafse aber, als die Kristalle reiner sind, muss man die Wärme so viel als möglich vermeiden. Die Kristalle sind hellgelb, durchsichtig, oft ½ Zoll lang, werden an der Luft und dem Lichte schwarz, enthalten Kristallwasser, das sie in trockner Luft zum Theil, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure gänzlich verlieren. Der Geschmack des Salzes ist metallisch zusammenziehend, lange anhaltend; die Auflösung röthet Lackmus und ist gelb, es löst sich in 5 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; in Alkohol ist es weniger leicht löslich.

Das wasserfreie Salz liefert bei trockner Destillation Wasser, entzündliches Gas, Chlorwasserstoffsäure, hinterlässt einen grauen Rückstand, aus welchem Wasser Platinchlorid-Chlorkalium auszieht.

An der Luft erhitzt, entzündet es sich. Seine Auflösung wird schon bei 90°, rascher beim Sieden zerlegt; bei Gegenwart einer Säure erfolgt diese Zersetzung nicht.

Kalihydrat wirkt auf die Auflösung ähnlich, wie auf das Aetherplatinchlorid, eben so salpetersaures Silberoxyd. Wasserstoffgas, durch die Auflösung geleitet, schlägt metallisches Platin nieder. Erhitzt man das Salz in trocknem Chlorgas, so erhält man Chlorwasserstoffsäure, Wasser und farblose, flüchtige Kristalle von aromatischem Geruch, wahrscheinlich Chlorkohlenstoff. Seine Zusammensetzung ist, nach Zeise's Analyse berechnet, folgende:

		berechnet	gefunden Zeise
2 At. Platin	2466,520	51,89	51,179
4 At. Chlor	885,300	18,62	18,361
1 At. Chlorkalium	932,566	19,62	20,059
4 At. Kohlenstoff	305,744	6,44	6,662
10 At. Wasserstoff	62,397	1,31	1,314
1 At. Sauerstoff	100,000	2,10	2,420
	4752,527	100,00	100,000

Aetherschwefelsäure. Mit dem Namen Aetherschwefelsäure (Aethionsäure, Isaethionsäure) bezeichnete man noch vor Kurzem zwei von Magnus entdeckte Verbindungen, die sich beim Zusammenbringen von Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure bilden. Nach den neuesten Untersuchungen enthalten aber diese Substanzen weder Aether noch Schwefelsäure, siehe Aetherunterschwefelsäure, und ihr Name musste demzufolge geändert werden. Die zuverlässigsten Analysen haben ferner bewiesen, dass die sogenannte Weinschwefelsäure eine wahre Verbindung von Schwefelsäure mit Aether ist, und, davon ausgehend, haben wir dieser Säure den Namen Aetherschwefelsäure gegeben.

Die Aetherschwefelsäure ist zuerst von Dabit entdeckt worden, man wurde aber erst später aufmerksam auf diese Verbindung, nachdem ihre Existenz von Serturner zum zweitenmal dargethan war. Sie entsteht, wenn Schwefelsäurehydrat mit Alkohol gemischt, oder mit 25 bis 50 pCt. Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Weingeist erhitzt wird. Ueber ihre Bildung siehe Aetherbildung.

Formel: $C_4H_{10}O + 2\,SO_3$; $2\,SO_3 + Ae\,O$

Digitized by Google

Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure in ihren wasserfreien Salzen:

2 Atome Schwefelsäure	=	1002,330	68,1637
1 Atom Aether = 4 At. Kohlenstoff		305,748	20,7924
10 At. Wasserstoff		62,398	4,2434
1 At. Sauerstoff		100,000	6,8005
1 Atom Aetherschwefelsäure		1470,476	100,0000

Ueber die wahre Constitution der Atherschwefelsäure ist man lange in Ungewissheit gewesen. Gay-Lussac, nachdem er gefunden hatte, dass diese Säure auf 1 At. Basis 2 At. Schwefel enthielt, verglich sie mit der Unterschwefelsäure, die mit Baryt und allen Basen ebenfalls lösliche Salze bildet; er nahm an, dass sie Unterschwefelsäure und eine eigenthümliche, durch die Zersetzung des Alkohols entstandene, organische Substanz enthalte.

Dumas und Boullay, nachdem sie die Analyse einiger ätherschwefelsauren Salze und des Weinöls angestellt hatten, das als Product der Aetherbereitung und der trocknen Destillation der ätherschwefelsauren Salze auftritt, bezeichneten das Weinöl als die Substanz, welche mit Unterschwefelsäure zu Aetherschwefelsäure verbunden sey; es ist, nach diesen Chemikern, nach der Formel $C_4 H_6$ zusammengesetzt; addirt man hierzu die Bestandtheile von 1 At. Unterschwefelsäure, $S_2 O_5$, und 3 At. Wasser, $3 H_2 O$, so hat man $C_4 H_{12} O_2 + S_2 O_6$, oder alle Elemente von 1 At. Alkokol und 2 At. Schwefelsäure. So wahrscheinlich auch diese Formeln mit den Versuchen übereinzustimmen schienen, so wurde dennoch bald darauf von Hennel und Serullas bewiesen, dass die Aetherschwefelsäure und ihre Salze beim Kochen mit Wasser vollkommen in Schwefelsäure und Alkohol zersetzt werden. Diese Beobachtung machte die Annahme von Unterschwefelsäure unzulässig; es war jetzt nur noch zu entscheiden, auf welche Weise der Alkokol bei der Zersetzung der Aetherschwefelsäure auftrete. Hennel fand durch die Analyse des Kalisalzes, Serullas durch die des trocknen Kalksalzes, dass beide neben Schwefelsäure und der Base alle Elemente in dem Verhältniss wie im Aether enthielten. Hennel, welcher durch Zusammenbringen von ölbildendem Gas mit Schwefelsäure und Sättigung der Säure mit Kali eine kleine Quantität ätherschwefelsaures Kali erhalten hatte, betrachtete diesen Versuch als einen Beweis für die Annahme, dass die Aetherschwefelsäure aus Schwefelsäure und ölbildendem Gas zusammengesetzt sey, aber es wurde später bewiesen, dass sich unter diesen Umständen keine Aetherschwefelsäure bildet, wenn man dazu ölbildendes Gas nimmt, das von allem Aether- und Weingeistdampf vorher vollkommen befreit worden ist.

Serullas betrachtete die Aetherschwefelsäure als ein saures Salz, worin Aether als Basis und unverändert enthalten sey.

Spätere Versuche über den ätherschwefelsauren Baryt gaben zu der Meinung Veranlassung, dass die Aetherschwefelsäure nicht Aether, sondern Alkohol in Verbindung enthalte. Dieses Salz liefs sich nämlich durch Wärme nicht ohne Zersetzung von seinem Kristallwasser befreien, woraus hervorzugehen schien, dass es wesentlich zur Zusammensetzung der Säure gehöre, aber entscheidendere Versuche über den ätherphosphorsauren Baryt und über das Verhalten der ätherschwefelsauren Salze in der Leere über Schwefelsäure entfernten jeden Zweifel über die Richtigkeit der Ansicht von Serullas. Marchand zeigte, dass alle äther-

Digitized by Google

schwefelsauren Salze, welche Kristallwasser enthalten, im leeren Raume über Schwefelsäure ihr Kristallwasser abgeben, und dass die trocknen Salze als Verbindungen der Base mit Schwefelsäure und Aether betractet werden müssten. Alle Thatsachen, die sich später herausstellten, haben die Versuche vom Marchand bestätigt.

Zur Darstellung der Aetherschwefelsäure vermischt man eine concentrirte Auflösung von ätherschwefelsauren Baryt oder Bleioxyd vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure, so dass die Flüssigkeit weder durch Schwefelsäure ferner gefällt, noch durch zugesetzte Baryt- oder Bleisalze getrübt wird. Die abfiltrirte verdünnte Säure kann durch Verdampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure concentrirt und, nach Vogel, von 1,319 specif. Gewicht erhalten werden; sie schmeckt sehr sauer und besitzt, so concentrirt, eine dickflüssige, ölartige Beschaffenheit. Sie kann ohne Zersetzung im verdünnten Zustande nicht gekocht werden, indem sich hierbei Alkohol und Schwefelsäure bildet. Die nämlichen Producte entstehen beim langen Aufbewahren. Beim Erhitzen auf 124° bis 140° in einem Oelbade zerlegt sich die concentrirte Säure in Aether und in wasserhaltige Schwefelsäure; bei höherer Temperatur entstehen durch Zersetzung der Schwefelsäure Weinöl, ölbildendes Gas, schweflige Säure, und die Säure schwärzt sich. Erhitzt man ameisensaures oder essigsaures Kali mit concentrirter Aetherschwefelsäure, so erhält man schwefelsaures Kali und reinen Essig- oder Ameisenäther. Durch die Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure wird die Schwefelsäure frei, indem der damit verbundene Aether zerlegt wird.

Aetherschwefelsaure Salze. Alle Verbindungen der Aetherschwefelsäure mit Basen sind im Wasser und Weingeist löslich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser werden sie vollständig zerlegt in Weingeist, freie Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Sie besitzen alle einen Fettglanz und fühlen sich ebenfalls fettig an. Mit concentrirter Phosphorsäure oder mit Schwefelsäure, die mit ¼ Wasser verdünnt ist, destillirt, erhält man daraus ein Gemenge von Aether mit Alkohol. Mit concentrirter Essigsäure und Ameisensäure bei gelinder Wärme destillirt, liefern sie reinen Ameisenäther oder Essigäther. Mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium im Wasserbade erwärmt, geben sie Mercaptan; mit höheren Schwefelungsstufen der Alkalimetalle unter denselben Umständen noch einen andern schwefelreichen ölartigen Körper, Zeise's Thialöl. Mit Cyankalium trocken erhitzt, erhält man den Cyanwasserstoffäther.

Beim trocknen Erhitzen mit ätzendem Kalk liefern die Salze, welche Kristallwasser enthalten, Alkohol; die wasserfreien ein Gemenge von Alkohol mit ätherschwefelsaurem Aetherol. Für sich erhitzt, liefern sie ätherschwefelsaures Aetherol, schweflige Säure, Kohlensäure, ölbildendes Gas, und lassen ein Gemenge von schwefelsaurem Salz mit Kohle.

Aetherschwefelsaures Ammoniak.

Formel: $2SO_3 + AeO + N_2H_6 + 2aq.$?

Darstellung durch Zerlegung ätherschwefelsauren Baryts oder Bleioxyds mit kohlensaurem Ammoniak. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur kristallisirt das Salz aus der Auflösung in grofsen deutlichen, durchsichtigen, luftbeständigen Kristallen, deren Form nicht bestimmt ist. Im

Digitized by Google

Wasser sehr leicht, im Weingeist und Aether weniger löslich, so dass die concentrirte wässerige Lösung von beiden gefällt wird. Das Salz schmilzt bei 50°, und lässt sich bis zu 108° ohne Veränderung und ohne Gewichtsverlust erhitzen. Bei 108° entwickelt es reinen Alkohol, später Spuren von Aether, Schwefelsäure und die Zersetzungsproducte von saurem schwefelsauren Ammoniak.

Aetherschwefelsaurer Baryt. $2SO_3 + AeO + BaO + 2aq.$

Zusammensetzung:

1 At. Aetherschwefelsäure	= 1470,476	55,440
1 At. Baryt	= 956,880	36,077
1 At. Wasser	= 224,959	8,482
1 At. ätherschwefels. Baryt	= 2652,315	100,000

Man erhitzt ein Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäurehydrat mit 2 Theilen Weingeist von 85 pCt. bis zum Sieden, versetzt es nach dem Erkalten mit dem 8 bis 10fachen Volum Wasser, und sättigt es vollständig mit kohlensaurem Baryt. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird auf einem Sandbade, ohne sie zum Kochen zu bringen, abgedampft; die concentrirtere Auflösung kristallisirt bei gelinder Wärme in glänzenden, klaren Tafeln oder in rhombischen Säulen; die Kristalle besitzen einen scharfen, salzigen Geschmack und sind luftbeständig; im luftleeren Raume über Schwefelsäure verlieren sie 2 Atome Kristallwasser, 8,482 pCt.; beim Erwärmen nur die Hälfte, und zwar ist hierbei einer Zersetzung des Salzes kaum vorzubeugen.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd. Man verfährt zur Darstellung wie beim Barytsalz, indem man sich zur Sättigung des kohlensauren Bleioxyds bedient. Das Bleisalz kristallisirt in glänzenden Blättchen oder Nadeln, röthet, nach Dumas, Lackmus und ist saures Salz. Durch Behandeln dieser Auflösung mit Bleioxyd entsteht ein basisches Salz, welches nicht kristallisirt.

Aetherschwefelsaures Kali. $2SO_3 + AeO + KO$

Zusammensetzung:

1 At. Aetherschwefelsäure	= 1470,476	72,422
1 At. Kali	= 559,916	27,576
1 At. ätherschwefels. Kali	= 2030,392	100,000

Man zersetzt das Barytsalz oder Kalksalz durch kohlensaures Kali und dampft zur Kristallisation ab, die an einem warmen Orte vollkommen gut erfolgt; man erhält durchsichtige quadratische Blättchen, welche an der Luft und im luftleeren Raume über Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit behalten und nichts an Gewicht verlieren. Enthält kein Kristallwasser; giebt, mit gebranntem Kalk gemengt und destillirt, Weingeist und ätherschwefelsaures Aetherol.

Aetherschwefelsaurer Kalk.

Formel: $2SO_3 + AeO + CaO + 2aq.$

Zusammensetzung:

1 At. Aetherschwefelsäure	= 1470,476	71,679
1 At. Kalk	= 356,019	17,354
2 At. Wasser	= 224,959	10,965
1 At. kristall. ätherschwefelsaurer Kalk	= 2051,454	100,000

Digitized by Google

Darstellung wie beim Barytsalz. Man erhält lange, vierseitige Tafeln oder Blätter, welche in feuchter Luft zerfliefsen. Verliert unter der Luftpumpe über Schwefelsäure alles Kristallwasser.

Aetherschwefelsaures Natron.

Formel: $2SO_3 + AeO + NaO + 2aq.$

Zusammensetzung:

1 At. Aetherschwefelsäure	= 1470,476	70,480
1 At. Natron	= 390,897	18,736
2 At. Wasser	= 224,959	10,782
1 At. ätherschwefels. Natron	= 2086,332	100,000

Darstellung wie das Kalisalz. Durchsichtige, 6seitige Tafeln, welche ihr Kristallwasser im luftleeren Raume vollkommen, durch Wärme nur zur Hälfte verlieren; schmilzt bei 90 bis 100°.

Aethertheorie. Unter Aethertheorie begreift man die Ansichten über die Art, wie die Bestandtheile des Aethers mit einander vereinigt sind.

Die Zusammensetzung des Aethers wird durch die Formel $C_4H_{10}O$ ausgedrückt; diese Formel bezeichnet lediglich das relative Gewichtsverhältniss seiner Bestandtheile; es ist der Ausdruck für die Analyse desselben. Wir können uns nun diese Elemente, ohne dass ihr Gewichtsverhältniss geändert wird, auf mancherlei Weise mit einander vereinigt denken. In der Formel $C_4H_8 + H_2O$ oder $4C H_2 + H_2O$ hat man z. B. sich allen Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser vereinigt gedacht, und in diesem Fall bleibt Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss wie im ölbildenden Gase übrig. Die Zusammensetzung des Aethers, auf diese Weise hingestellt, bezeichnet ihn als ein Hydrat von 4 At. ölbildenden Gases mit 1 At. Wasser.

Nach dieser Vorstellung und mit Zugrundelegung des specifischen Gewichts des ölbildenden Gases, des Aether- und Wasserdampfes würde 1 Vol. Aetherdampf bestehen aus:

2 Vol. ölbildendem Gas	= 2 × 0,98039 = 1,96078
1 Vol. Wasserdampf	= 0,62010
3 Vol. verdichtet auf 1 Vol. Aetherdampf	= 2,58088

Aus dem Artikel Aetherbildung wissen wir ferner, dass sich 1 Vol. Aetherdampf und 1 Vol. Wasserdampf zu zwei Vol. Alkoholdampf vereinigen; in 1 Vol. des letzteren ist mithin enthalten ½ Vol. Aetherdampf und ½ Vol. Wasserdampf. ½ Vol. Aetherdampf enthält aber nach obiger Voraussetzung 1 Vol. ölbildendes Gas und ½ Vol. Wasserdampf. Man kann sich darnach 1 Vol. Weingeistdampf aus 1 Vol. ölbildendem Gas und 1 Vol. Wasserdampf zusammengesetzt denken. Der Aether wäre darnach das erste, der Alkohol das zweite Hydrat des ölbildenden Gases.

Die Analyse der zusammengesetzten Aetherarten, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet sind, hat bewiesen, dass in diesen Verbindungen alle Bestandtheile der wasserfreien Säure und alle Bestandtheile des Aethers vorhanden sind. Die Zusammensetzung des Essigäthers wird

z. B. durch die Formel	$8C + 16H + 4O$
ausgedrückt; ziehen wir davon ab	$4C + 6H + 3O$
d. h. die Bestandtheile von 1 At. Esssigsäure, so bleibt genau 1 At. Aether	$4C + 10H + O$

Digitized by Google

Wenn von der Zusammensetzung der Aetherarten, welche die Wasserstoffsäuren bilden, die Bestandtheile der Wasserstoffsäure hinweggenommen werden, so bleibt Wasserstoff und Kohlenstoff im Verhältniss wie im ölbildenden Gase. Chlorwasserstoffäther besteht

aus . . . . . $4C + 10H + 2Chl.$; zieht man 2 At. Chlorwasserstoffsäure ab $= 2H + 2Chl.$,

so bleibt . . . . $4C + 8H =$ 4 At. ölbildendes Gas.

Bezeichnen wir 1 At. Wasser $= H_2O$ mit aq., ein At. einer Sauerstoffsäure mit RO, ein At. einer Wasserstoffsäure mit RH, so ist nach dieser Vorstellung

$C_4 H_8 +$ aq. Aether,

$C_4 H_8 +$ 2 aq. Alkohol,

$C_4 H_8 + RO +$ aq. die Formel für alle durch Sauerstoffsäuren gebildeten Aetherarten,

$C_4 H_8 + 2RH$ die Formel für alle Aetherarten, welche durch Wasserstoffsäuren gebildet sind,

$C_4 H_8 + 2SO_3 +$ aq. bezeichnet die Aetherschwefelsäure,

$C_4 H_8 + 2\bar{O}x +$ aq. Aetheroxalsäure,

$C_4 H_8 + P_2 O_5 +$ aq. Aetherphosphorsäure,

$C_4 H_8 + 2CyO + 4$ aq. Cyansäure-Aether,

$C_4 H_8 + SH_2$ Mercaptum,

$C_4 H_8 + 2SH_2$ Mercaptan,

$C_4 H_8 + 2CyH_2$ Cyanwasserstoffäther.

Mit dieser Ansicht über die Verbindungen des Aethers lassen sich noch einige Körper in Beziehung bringen, von welchen man aber nicht mit Bestimmtheit weifs, ob sie Aether oder ölbildendes Gas fertig gebildet enthalten, *nämlich:*

Acetal	$= 16C + 36H + 6O$	$= 3C_4 H_8 + \bar{A} + 3$ aq.
Rohrzucker	$= 12C + 22H + 11O$	$= 2C_4 H_8 + 4CO_2 + 3$ aq.
Traubenzucker	$= 12C + 28H + 14O$	$= 2C_4 H_8 + 4CO_2 + 6$ aq.

So wie diese Formeln hier hingestellt sind, lassen sie durchaus unentschieden, ob in diesen Verbindungen in der That ölbildendes Gas oder eine ähnlich zusammengesetzte Kohlenwasserstoffverbinduug $C_4 H_8$ enthalten ist; sie zeigen weiter nichts an, als dass nur eine einzige Verbindung $C_4 H_8$ nicht wechselt, während alle übrigen sich gegenseitig vertreten können. Dumas und Boullay haben aber diesen Formeln eine bestimmtere Bedeutung gegeben; diese Chemiker nehmen an, dass in der That ölbildendes Gas, als solches, in dem Weingeist, in dem Aether und in den übrigen Verbindungen enthalten sey, dass dieses Gas ein Alkali und in allen seinen Verbindungen dem Ammoniak vollkommen ähnlich *sey. In diesem* Sinne wären also die angeführten Formeln Ausdrücke *der wahren* Zusammensetzung.

Den ersten und gewichtigsten Grund zu der Annahme, dass das ölbildende Gas die Fähigkeit besitze, mit Wasser Hydrate zu bilden, gab seine Eigenschaft, mit Chlor eine Verbindung einzugehen, in welcher es unverändert enthalten zu seyn schien. Das Oel des ölbildenden Gases, der sogenannte Chloräther, ist nach der Formel $C H_2 Cl$ zusammengesetzt:

Digitized by Google

Dumas, indem er diese Formel durch $C_4 H_8 + 4Cl$ ausdrückt, bezeichnet diesen Körper als das erste Glied seiner Aethertheorie. Einige Beobachtungen, die gleichzeitig bekannt wurden, schienen dieser Ansicht Gewicht zu geben. Mitscherlich glaubte nämlich gefunden zu haben, dass das Oel des ölbildenden Gases, mit Wasser in Berührung, im Sonnenlichte in Essigäther und Chlorwasserstoffsäure, unter Zersetzung von Wasser, zerfalle. Nimmt man in der That die Formel von Dumas doppelt, und denkt sich das Chlor durch eine entsprechende Menge Sauerstoff ersetzt, so hat man $C_8 H_{15} O_4$, was genau mit der Zusammensetzung des Essigäthers übereinstimmt. Da man ferner weifs, dass der Essigäther durch Alkalien in essigsaures Salz und Alkohol zerlegt wird, so schienen hier direct aus ölbildendem Gase seine beiden Hydrate, nämlich Aether und Alkohol, gebildet worden zu seyn; es ist aber durch unzweifelhafte Versuche bewiesen worden, dass das reine Oel des ölbildenden Gases im Sonnenlichte bei Gegenwart von Wasser nicht die geringste Aenderung erleidet, und wenn auch der Versuch richtig wäre, so müsste mit demselben Rechte daraus geschlossen werden können, dass das ölbildende Gas das Radikal der Essigsäure sey, was sich mit ihrer Zusammensetzung nicht vereinigen lässt.

Es hat sich ferner neuerlichst herausgestellt, dass die wahre Constitution des Oels des ölbildenden Gases durch die Formel $C_2 H_3 Cl + ClH$ repräsentirt wird, und ein schlagender Beweis, dass das Chlor auf zweierlei Weise darin vorhanden ist, liefert seine Zersetzung mit einer weingeistigen Lösung von Kalihydrat; es bildet sich nämlich Chlorkalium und ein ausnehmend flüchtiger Körper, welcher bei — 10° zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt werden kann, und der nach der Formel $C_2 H_3 Cl$ zusammengesetzt ist. Wäre ein Theil des Chlors als Chlor, und nicht als Chlorwasserstoffsäure in diesem Oel vorhanden, so dürfte durch die Einwirkung des alkalischen Oxyds kein Wasser, sondern es müsste eine andere Sauerstoffverbindung, Essigsäure etc., gebildet werden; aber aufser Chlorkalium und dem neuen Körper bildet sich kein anderes Zersetzungsproduct.

Alle Versuche, direct oder indirect aus ölbildendem Gase irgend eine der erwähnten Verbindungen, Weingeist, Chlorwasserstoffäther oder Aetherschwefelsäure, hervorzubringen, sind fehlgeschlagen, und wenn man auch durch Erhitzen von Weingeist mit einem Uebermafs von Schwefelsäure bei 170° eine bedeutende Menge ölbildendes Gas erhält, so hat man es nicht als Educt, sondern als Product dieser Einwirkung zu betrachten; mit demselben entwickelt sich nämlich schweflige Säure, es scheidet sich eine Menge Kohle ab, und dies sind Zeichen, dass sich Weingeist und Schwefelsäure gegenseitig gänzlich zerlegen.

Es geht hier dasselbe vor, wie wenn ein Gemenge von Essiggeist mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, denn die Producte sind ganz die nämlichen, und wir wissen aus der Art, wie der Essiggeist entsteht, mit ziemlicher Gewissheit, dass dieser Körper kein ölbildendes Gas, als solches, enthalten kann.

Die Uebereinstimmung der Dichtigkeit des Aether- und Alkoholdampfs mit den berechneten Verbindungen aus ölbildendem Gas mit Wasser kann nicht entfernt als ein Grund für die Richtigkeit einer Zusammensetzung aus diesen Körpern angesehen werden, denn es ist klar, dass, welche hypothetische Verbindungen man in der Verbindung $C_4 H_{10} O$ auch annehmen mag, so muss ihr specifisches Gewicht unter

Digitized by Google

allen Umständen mit dem des Aetherdampfes übereinstimmend seyn. Faraday hat z. B. in dem Oelgase eine Verbindung entdeckt, welche genau die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, und deren Dampf die doppelte Dichtigkeit besitzt. Man würde noch einfachere Verhältnisse bekommen, wenn wir z. B. diesen Körper, anstatt des ölbildenden Gases, als die Basis der Aetherverbindungen betrachten wollten. In der That gäbe 1 Vol. dieses Kohlenwasserstoffs = 1,96078
1 Vol. Wasserdampf . . . = 0,62010
2,58088
genau eine Verbindung, deren specifisches Gewicht, wenn man annimmt, dass sich beide Vol. auf 1 Vol. verdichten, mit dem des Aethers vollkommen identisch ist. Alle diese Annahmen sind aber zu willkürlich, als dass sich der geringste Werth darauf legen liefse.

Man kennt einige Kohlenwasserstoffverbindungen, welche wie Phosphorwasserstoffgas mit Jodwasserstoffsäure, oder wie Terpentinöl, Citronenöl etc. mit Chlorwasserstoffsäure Verbindungen eingehen; allein gerade diese ausgezeichnete Eigenschaft fehlt dem ölbildenden Gas; es geht weder mit einer Wasserstoffsäure noch mit einer andern eine Verbindung ein, und es kann also mit diesen Körpern nicht verglichen werden. Wenn ferner das ölbildende Gas ein Alkali ist, dessen Unlöslichkeit im Wasser allein als die Ursache angegeben wird, dass seine alkalischen Eigenschaften nicht hervortretend sind, so können wir ja, dieser Ansicht nach, seine Hydrate, den Aether und Alkohol, welche beide im Wssser löslich sind. Wir wissen aber, dass diese Körper nicht die geringsten alkalischen Eigenschaften besitzen, und es muss daraus geschlossen werden, dass dem ölbildenden Gase alle Eigenschaften eines Alkalis abgehen.

Wir haben somit keinen einzigen Grund, ölbildendes Gas, als solches, in dem Aether und seinen Verbindungen anzunehmen. Dies schliefst, wie sich von selbst versteht, eine andere Meinung nicht aus, nach welcher, *anstatt des* ölbildenden Gases, eine andere Kohlenwasserstoffverbindung von ähnlicher Zusammensetzung darin enthalten ist.

Wenn man z. B. ätherschwefelsaures Kali oder ein anderes trocknes ätherschwefelsaures Salz, dessen Zusammensetzung $C_4 H_{10} O + 2SO_3 + KO$ ist, mit gebranntem Kalk mengt und der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man keinen Aether, sondern Alkohol nebst einem schweren, ölartigen Körper, dem sogenannten Weinöl, ätherschwefelsauren Aetherol. Durch Auflösung dieser Substanz im Wasser erhält man ferner Aetherschwefelsäure und Aetherol, dessen Zusammensetzung die nämliche ist, wie die des ölbildenden Gases. Die eigentlichen Producte dieser Zersetzung sind demnach Alkohol und Aetherol.

Ziehen wir nun von 1 At. Aether = 4C + 10H + O
ab ½ At. Alkohol . . . . . = 2C + 6H + O
so bleibt . . . . . 2C + 4H

Dies ist nun das Verhältniss Kohlenstoff und Wasserstoff wie im ölbildenden Gase; man erhält aber dieses Gas nicht bei dieser Zersetzung, sondern an seiner Stelle Aetherol, dessen Zusammensetzung genau mit dieser Art seiner Bildung übereinstimmt.

Man könnte aus diesem Versuch den Schluss ziehen, dass das Aetherol, was sich noch bei andern Zersetzungen bildet, der eigentliche, nicht wechselnde Kohlenwasserstoff in dem Aether und seinen Verbindungen

Digitized by Google

sey; allein wenn man erwägt, dass die Producte aus einer organischen Substanz je nach der Temperatur, der sie ausgesetzt wurden, und den Stoffen wechseln, die darauf einwirken, so giebt auch diese Erfahrung keinen Anhaltpunkt ab, um diese oder eine andere Kohlenwasserstoffverbindung für das Radikal des Aethers zu halten.

Im Gegentheil, wenn nach den unzweifelhaftesten Thatsachen der Alkohol für ein Hydrat des Aethers gehalten werden muss, so giebt es keine einzige, welche als beweisend für die Meinung angesehen werden könne, dass der Aether ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs sey. Eine der auffallendsten hieher gehörigen Thatsachen ist die Bildung der Aetherunterschwefelsäure (Magnus Isaethionsäure). Siehe d. Art.

Vergleicht man ferner den eigentlichen Aether mit dem sogenannten leichten Salzäther, so findet man in beiden keinen Unterschied in dem Wasserstoffgehalt; in dem ersteren sind 4 C + 10 H mit 1 At. Sauerstoff, in dem andern sind 4 C + 10 H mit 2 At., d. h. mit seinem Aequivalent Chlor, verbunden. Nimmt man in der That an, dass der Aether das Oxyd der Kohlenwasserstoffverbindung $C_4 H_{10}$ ist, dessen Sauerstoff, wie bei anderen Oxyden, durch Chlor, Brom, Schwefel etc. vertreten werden kann, so treten alle seine Verbindungen in die Reihe von bekannten, und in der Form, die sie annehmen, bedarf es keiner hypothetischen Voraussetzung mehr.

Dies ist nun die Ansicht, welche Berzelius in der neuesten Zeit aufgestellt hat, und von welcher wir glauben, dass sie in dem gegenwärtigen Augenblick einer jeden andern vorgezogen werden muss. Die Zusammensetzung des Aethers und seiner Verbindungen wäre darnach folgende:

$C_4 H_{10}$ Radikal des Aethers, Ae,
$C_4 H_{10} + O$ Aether,
$C_4 H_{10} O +$ aq. Alkohol,
$C_4 H_{10} O +$ 1 At. einer wasserfreien Sauerstoffsäure wäre die Formel für jede Aetherart, welche durch diese Säuren gebildet wird,
$C_4 H_{10} +$ 2 At. Jod, Chlor oder Brom die Formel für alle Aetherarten, die durch deren Wasserstoffsäuren gebildet werden,
$C_4 H_{10} +$ S (Sulfur) Mercaptum (unbekannt),
$C_4 H_{10} S + S H_2$ Mercaptan,
$C_4 H_{10} Cy + Cy H_2$ Cyanwasserstoffäther (Pelouze),
$C_4 H_{10} O = 2 Cy O +$ 3 aq. Cyansäure-Aether,
$C_4 H_{10} O + 2 S O_3$ Aetherschwefelsäure,
$C_4 H_{10} O + P_2 O_5$ Aetherphosphorsäure,
$B_4 H_{10} O + 2 \bar{O}x$ Aetheroxalsäure,
$C_4 H_{10} O + 2 \bar{T}$ Aetherweinsäure,
$C_4 H_{10} O + 2 \bar{U}$ Aethertraubensäure,
$C_4 H_{10} O + 2 C S_2$ Xanthogensäure,
$C_4 H_{10} O + 2 P Cl_2$ Aetherplatinchlorid.

Digitized by Google

Die hypothetischen Verbindungen würden darnach seyn:

$3\,C_4\,H_{10}\,O + \bar{A}$ Acetal,

$2\,C_4\,H_{10}\,O + 4\,C\,O_2 +$ aq. Rohrzucker,

$2\,C_4\,H_{10}\,O + 4\,C\,O_2 + 2$ aq. wasserfreier Traubenzucker,

$2\,C_4\,H_{10}\,O + 4\,C\,O_2 + 4$ aq. Traubenzucker.

Der Chlorwasserstoffsäure-Aether, nach dieser Theorie das dem Oxyd entsprechende Chlorür, würde auf folgende Weise entstehen:

aus		giebt es	
$C_4\,H_{10} + O +$ aq.	Alkohol . . .	$C_4\,H_{10}$	$+ O +$ aq.
$2\,Cl + 2\,H$	Chlorwasserstoffsäure . .	$2\,Cl$	$+ 2\,H$
		Chlorür	Wasser

Mercaptan.

Aus			entsteht	
$C_4\,H_{10}\,O + 2\,SO_3 + K\,O$	ätherschwefels. Kali		$C_4\,H_{10}$	$O + 2\,SO_3 + K\,O$
SK			S	K
SH_2	Schwefelwasserstoff-	Schwefelkalium	SH_2	
			Mercaptan	neutrales schwefelsaures Kali

Aetherunterschwefelsäure. (Aetherschwefelsäure. — Isaethionsäure). Entdeckt von Magnus. Diese Säure entsteht, wenn reiner Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt wird; im reinen Zustande erhält man sie aus dem Barytsalz durch vorsichtiges Ausfällen des Baryts vermittelst verdünnter Schwefelsäure. Sie kann in der Wärme ohne Veränderung bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft werden; ihr Geschmack ist sehr sauer, nicht ätzend; sie gehört unter die stärksten Säuren; mit essigsauren Salzen erhitzt, treibt sie die Essigsäure aus; sie zerlegt das Kochsalz unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure; sie neutralisirt die Basen vollkommen und bildet lauter lösliche Salze, die sich leicht kristallisiren lassen.

Wir haben für ihre Zusammensetzung keine Formel gegeben, weil über ihre Constitution sich die Meinungen noch nicht ausgesprochen haben. Die Verbindungen dieser Säure mit Baryt, Kali, Kupferoxyd und Silberoxyd sind die einzigen bis jetzt näher untersuchten, und zwar hat sich durch ihre Analyse ergeben, dass sie Schwefel, Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff in dem Verhältniss enthalten, dass man die Säure als eine Verbindung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Aether, also genau wie die sogenannte Weinschwefelsäure, zusammengesetzt betrachten kann. Daher der Name Aetherschwefelsäure, zum Unterschied von der Weinschwefelsäure. Magnus glaubte, dass diese Säure durch Zersetzung einer andern, der Aethionsäure, entstehe, und mit derselben isomerisch sey; daher die Bezeichnung Isaethionsäure.

Wir nehmen an, dass diese Säure eine Verbindung sey von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz. Das Vorhandenseyn der Unterschwefelsäure lässt sich durch Schmelzen ihrer Salze mit Kalihydrat nachweisen; es entwickelt sich hierbei reines Wasserstoffgas, und die geschmolzene Masse enthält gleiche Atome schwefelsaures und schwefelig-

Digitized by Google

saures Kali. Wird ein ätherschwefelsaures (weinschwefelsaures) Salz auf die nämliche Art behandelt, so bemerkt man keine Spur von schwefliger Säure: ein Beweis, dass sie unter diesen Umständen nicht durch die Einwirkung der organischen Substanz auf das schwefelsaure Salz entstehen kann, und schmilzt man ein unterschwefelsaures Salz mit Kalihydrat, so erhält man gleichfalls ein Gemenge von schwefligsaurem und schwefelsaurem Kali.

Der Aether verhält sich demnach zur wasserfreien Schwefelsäure genau wie das Benzol (s. Benzolunterschwefelsäure), in der Art, dass bei ihrer Verbindung zu der neuen Säure Wasser auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure und des Wasserstoffs des Aethers gebildet wird. Dieses Wasser geht in die Zusammensetzung aller bis jetzt untersuchten Salze ein, und kann durch Wärme daraus nicht entfernt werden. Aus diesem Grunde lässt sich kein anderer analytischer Beweis für ihre Zusammensetzung führen; ihre wahrscheinliche ist folgende:

2 At. Schwefel	=	402,330	29,626
4 At. Kohlenstoff	=	305,748	22,514
8 At. Wasserstoff	=	49,918	3,675
6 At. Sauerstoff	=	600,000	44,182
1 At. Aetherunterschwefelsäure	=	1357,996	100,000

Die Bildung der Aetherunterschwefelsäure ist ein directer Beweis für die Meinung, dass der Aether kein Hydrat von ölbildendem Gas seyn kann.

Aetherunterschwefelsaure Salze. Die ätherunterschwefelsauren Salze lassen sich entweder direct durch Verbindung der Säure mit der entsprechenden Base, oder durch wechselseitige Zerlegung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen darstellen; sie sind im Wasser leicht, im Weingeist schwieriger löslich, und leicht kristallisirbar. Man kennt bis jetzt kein unauflösliches ätherunterschwefelsaures Salz.

Bei trockner Destillation entwickeln diese Salze ein unangenehm nach Lauch riechendes Gas, wenig schweflige Säure, es bleibt ein Gemenge von Kohle mit schwefelsaurem Salz; sie vertragen eine sehr hohe Temperatur, ehe sie zersetzt werden.

Aetherunterschwefelsaures Ammoniak. Kristallisirt leicht in grofsen, durchsichtigen, an der Luft unveränderlichen, schiefen rhombischen Säulen; im Wasser und Weingeist leicht löslich; wird beim Abdampfen nicht sauer; trocken erhitzt, sind die Kristalle bei 120° leicht schmelzbar, ohne am Gewicht zu verlieren.

Aetherunterschwefelsaurer Baryt. Zur Darstellung dieses Salzes erhitzt man in einer kleinen Retorte, deren Hals vor der Lampe zu einer langen Spitze ausgezogen ist, Nordhäuser Vitriolöl, und leitet die Dämpfe der sich entwickelnden wasserfreien Schwefelsäure in eine Vorlage, welche mit kaltem Wasser, oder noch besser mit Eis umgeben ist, und die Alkohol (absoluten Weingeist) oder reinen Aether enthält. Auf 40 bis 50 Gramme Aether rechnet man die wasserfreie Schwefelsäure von ½ bis ¾ Pfund käuflichem Vitriolöl. Da man sich reinen Aether viel leichter verschaffen kann, wie absoluten Alkohol, und die Ausbeute an Aetherunterschwefelsäure reichlicher ausfällt, so ist

Digitized by Google

Aether vorzuziehen; nur muss bei diesem die Abkühlung um so sorgfältiger geschehen.

Durch die gegenseitige Einwirkung des Aethers und der Schwefelsäure entsteht Aetherunterschwefelsäure, ferner eine andere, noch nicht näher untersuchte Säure, ätherschwefelsaures Aetherol (Weinöl) und schweflige Säure; die Flüssigkeit ist bräunlich, bei viel Schwefelsäure dick wie Syrup; man vermischt sie mit Wasser, wobei sich überschüssiger Aether und Weinöl abscheiden. Die saure Flüssigkeit erhitzt man nun zum Sieden, und setzt es 2 bis 3 Stunden, oder so lange fort, bis man nicht den mindesten Geruch nach schwefliger Säure oder Weingeist mehr wahrnimmt; sie enthält jetzt nur freie Schwefelsäure, Aetherunterschwefelsäure und die neue Säure; letztere in geringer Menge. Durch Sättigen mit reinem kohlensauren Baryt wird die Schwefelsäure vollständig abgeschieden, und die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte neutrale Flüssigkeit enthält neben ätherunterschwefelsaurem Baryt, welcher sehr leicht löslich ist, das neue Barytsalz, was sich, nach der Concentration auf die Hälfte, Vermischen der Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Weingeist, vollständig abscheidet *). Die filtrirte Flüssigkeit liefert nachher durch weiteres Verdampfen den reinen ätherunterschwefelsauren Baryt, welcher sich aus der syrupdicken Auflösung in gelinder Wärme in weifsen, halbdurchsichtigen, ziemlich grofsen, aber undeutlichen Kristallen absetzt; bei starkem Abkühlen gerinnt die Auflösung zu einer festen, aus glänzenden, 6seitigen Blättchen bestehenden Masse. — Der ätherunterschwefelsaure Baryt verliert weder beim Erhitzen noch in der Leere über Schwefelsäure an seinem Gewicht; bei 300° schmilzt er zu einer durchsichtigen, zähen Flüssigkeit, die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt; bei höherer Temperatur steigt er auf eine bemerkenswerthe Weise in die Höhe, und bläht sich zum mehr als 20fachen seines ursprünglichen Volumens auf; er ist im Wasser leicht, im Weingeist schwieriger löslich; man kann seine Auflösung tagelang kochend erhalten, ohne dass sie sich durch Bildung von schwefelsaurem Baryt trübt; wenn dies geschieht, enthält er ätherschwefelsauren (weinschwefelsauren) Baryt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist:

1 At. Aetherunterschwefelsäure	=	1357,997	55,945
1 At. Baryt	=	956,880	39,420
1 At. Wasser	=	112,479	4,633
1 At. ätherunterschwefels. Baryt	=	2427,356	100,000

Aetherunterschwefelsaures Bleioxyd. Kristallisirt leicht in harten, sternförmig gruppirten Nadeln; sehr löslich im Wasser und Weingeist.

Aetherunterschwefelsaures Kali. Beim Abkühlen der concentrirten Auflösung bildet dieses Salz lange, durchsichtige, rhombische Säulen oder breite, durchsichtige Blätter; an der Luft unveränderlich; verliert bei 300°, wo es schmilzt, nichts an seinem Gewicht; es besteht aus:

1 At. Aetherunterschwefelsäure	=	1357,997	65,909
1 At. Kali	=	589,916	28,632
1 At. Wasser	=	112,479	5,459
1 At. ätherunterschwefels. Kali	=	2060,392	100,000

*) Siehe Aethionsäure.

Digitized by Google

Aetherunterschwefelsaures Kupferoxyd. Bildet meergrüne, regelmäfsige Octaeder, kristallisirt leicht aus der syrupdicken Auflösung. Die Kristalle verlieren an der Luft und in der Leere über Schwefelsäure nichts an ihrem Gewicht; bei 120 bis 130° werden sie undurchsichtig und weifs, und geben 2 Atome = 10 pCt. Wasser ab.

Aetherunterschwefelsaures Silberoxyd. Leicht löslich; in breiten, glänzenden Blättern kristallisirbar.

Aetherverbindungen. Ohne alkalische Eigenschaften zu besitzen, verhält sich der Aether gegen Säuren wie ein Metalloxyd, indem er damit theils neutrale, theils saure Verbindungen bildet; mit den Wasserstoffsäuren bildet er Wasser, und sein Radikal $C_4 H_{10}$ vereinigt sich mit den Radikalen der Wasserstoffsäuren.

Die sauren Verbindungen des Aethers nannte man früher Weinsäuren, jetzt Aethersäuren; man kennt nur Aetherschwefelsäure, Aetherphosphorsäure, Aetheroxalsäure, Aethertraubensäure, Aetherweinsäure, Xanthogensäure. Die neutralen Verbindungen nennt man auch zusammengesetzte Aetherarten oder Naphthen. Die durch Sauerstoffsäuren gebildeten sind folgende: Aepfeläther, Ameisenäther, Benzoeäther, Citronenäther, Essigäther, Kohlensäureäther, Oelsäureäther (Fremy), Oxaläther, Salpeteräther, Schleimsäureäther, Weinäther*). Von diesen sind Aepfeläther, Citronenäther und Weinäther nicht näher untersucht. Die durch Wasserstoffsäuren gebildeten Aetherarten sind: Chlorwasserstoffsäure-Aether, Bromwasserstoffsäure-Aether, Jodwasserstoffsäure-Aether.

Die allgemeine Formel für die Zusammensetzung dieser Aetherverbindungen ist Seite 136 und 137 angegeben. Unter diesen Aetherarten ist der Schleimsäureäther ($C_4 H_{10} O + C_6 H_8 O_7$) die einzige feste und kristallisirbare Verbindung (Malaguti).

Nach der Ansicht von Dumas bestehen die letzteren aus gleichen Raumtheilen ölbildenden Gases und der entsprechenden Wasserstoffsäure, verdichtet auf die Hälfte.

Nach dem specifischen Gewichte ihrer Dämpfe enthalten 1 Vol. Oxalsäure-Aether (Dumas) und Kohlensäure-Aether (Ettling):

1 Vol. wasserfreier Säure
1 Vol. Aether

1 Vol. (Kohlensäure-, Oxalsäure-) Aether.

Essigäther, Salpeteräther, Benzoeäther (Dumas), Ameisenäther (J. L.) enthalten in

1 Volumen { ½ Vol. Säure
½ Vol. Aether

Der Cyansäure-Aether enthält auf 1 At. Aether 2 At. Cyan- oder Cyanursäure; er verhält sich gegen Basen ähnlich den zusammen-

*) Eine sehr merkwürdige Aetherart findet sich fertig gebildet in alten Weinen; sie wird zu Ende der Destillation derselben in der Form eines ätherischen Oels erhalten. Dieser Aether ist die Ursache des eigenthümlichen Geruches und der öligen Beschaffenheit der Weine, und sein Vorhandenseyn ertheilt denselben das, was man die Blume, Gähre (*bouquet des vins*) nennt. Es ist eine Verbindung einer besonderen Säure, ähnlich den fetten Säuren, mit Aether; seine Zusammensetzung ist: $C_{18} H_{36} O_3 = C_{14} H_{26} O_2 + C_4 H_{10} O$ (Pelouze und J. L.).

Digitized by Google

gesetzten Aethersäuren, doch sind seine Verbindungen noch nicht näher untersucht.

Das Mercaptan ist das Sulfid des Aetherradikals (Ae), verbunden mit Schwefelwasserstoffsäure $AeS + S H_2$; es ist, wenn man will, Alkohol, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Gegen Oxyde verhält sich das Mercaptan ähnlich wie das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ($K S + S H_2$). Siehe Mercaptan. Der von Pelouze entdeckte Cyanäther ist dem Mercaptan analog zusammengesetzt; es ist $Ae Cy + Cy H_2$. Bringt man ihn mit Quecksilberoxyd zusammen, so entsteht Cyanquecksilber, Cyanwasserstoffsäure und Aether, der im Moment seiner Abscheidung mit Wasser sich vereinigt und Alkohol bildet.

Zu den Verbindungen des Aethers rechnet man noch die Zuckerarten; es ist aber, wenn auch wahrscheinlich, doch keineswegs bewiesen, dass diese Körper wirklich gebildeten Aether als Bestandtheil enthalten.

Durch Behandlung von Platinchlorid mit Weingeist erhält man eine eigenthümliche Verbindung, die mit Chlorkalium und Salmiak Salze besonderer Art bildet; über die Constitution derselben weifs man nicht mehr, als dass diese Salze Aether oder sein Radikal enthalten. Siehe Aetherplatinchlorid.

Das Aetherol oder Weinöl, schwefelsäurehaltiges Weinöl, schwefelsaures Aetherin, gehört ebenfalls zu den Aetherverbindungen. Siehe Aetherol.

Die zusammengesetzten Aetherarten werden durch eine geistige Lösung von Kalihydrat schnell, durch wässerige ätzende Alkalien langsamer zerlegt; die Producte der Zersetzung sind Weingeist und ein der Säure entsprechendes Kalisalz, oder ein Chlor-, Brom-, Jodmetall.

Die Zersetzung der Aetherarten, welche durch Wasserstoffsäuren gebildet sind, durch Kali, geht auf folgende Weise vor:

Aus		entsteht	
$2R + C_4 H_{10}$	Wasserstoffsäure-Aether	$2R$	$C_4 H_{10}$
$K O + aq.$	Kalihydrat	K	$O + aq.$
		Haloid, Chlorkalium etc.	Alkohol

Die Alkalien zerlegen die Aetherarten, die durch Sauerstoffsäuren gebildet sind.

Aus		entsteht	
1 At. Säure + $C_4 H_{10} O$,	Aether	1 At. Säure	$+ C_4 H_{10} O$
1 At. Kali + aq.,	Kalihydrat . .	1 At Kali Salz	+ aq. Alkohol

Oxaläther, Essigäther, Salpeteräther und Ameisenäther zerlegen sich schon in Berührung mit Wasser, die erstern in einigen Stunden, die andern in kürzerer oder längerer Zeit. Ammoniak zerlegt die Aetherarten wie die fixen Alkalien. Nur bei dem Oxaläther bilden sich noch andere Producte. (S. Oxamid.)

Die folgenden Körper, obgleich man sie auch mit dem Namen Aether belegt, sind Verbindungen, deren Zusammensetzung von den

Digitized by Google

oben erwähnten wesentlich verschieden ist, nämlich Chloräther, Bromäther, Jodäther, schwerer Salzäther, Sauerstoffäther (Acetal), Schwefelcyanäther.

Die Zerlegung der zusammengesetzten Aetherarten durch Alkalien ist schon lange bekannt gewesen, und aus den Producten auf ihre Zusammensetzung schliefsend, hielt man sie für Verbindungen von Alkohol mit Säuren, bis durch Dumas und Boullay in einer Reihe von übereinstimmenden Versuchen bewiesen wurde, dass sie nicht Alkohol, sondern Aether enthalten, und dass der Alkohol sich hierbei bilde, weil in dem Moment der Abscheidung der Aether sich mit Wasser verbindet. Alle späteren Erfahrungen haben die Richtigkeit dieser Angaben bestätigt. Es ist wahrscheinlich, dass die Alkalien die zusammengesetzten Aetherarten anfänglich in äthersaure Salze, ähnlich den ätherschwefelsauren, und in Alkohol zerlegen, und dass erst durch weiteres Kochen das gebildete äthersaure Salz zerlegt wird.

Die Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten geschieht auf die mannichfaltigste Weise; im Allgemeinen entstehen sie, wenn Aether und die entsprechenden Säuren in dem Moment des Freiwerdens aus einer anderen Verbindung mit einander in Berührung kommen; sie lassen sich nicht direct aus Aether und Säuren darstellen, und meistens wird ihre Entstehung sehr befördert, wenn in der Mischung Aetherschwefelsäure zugegen ist. So z. B. bildet Essigsäure und Alkohol nur wenig Essigäther, wenn aber ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und Schwefelsäure, also mit einem Gemenge von Aetherschwefelsäure, verdünnter Schwefelsäure und freiem Weingeist destillirt wird, so erhält man die gröfste Ausbeute an Essigäther.

Destillirt man ein trocknes ätherschwefelsaures Salz mit starker Essigsäure, so erhält man den reinsten Essigäther. Erhitzt man syrupartige Aetherphosphorsäure oder concentrirte Aetherschwefelsäure mit einem essigsauren Salz, so erhält man ebenfalls Essigäther.

Aetherweinsäure. Diese Säure ist kürzlich von Guerin Varry entdeckt worden. Man erhält sie durch vorsichtige Zersetzung ihres Barytsalzes vermittelst Schwefelsäure und Abdampfen in gelinder Wärme oder in der Leere.

Die Aetherweinsäure ist fest, weifs, im Wasser leicht löslich, von süfsem, ziemlich angenehmem Geschmack; sie kristallisirt in rhombischen Säulen, zerlegt sich beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Weinsäure; trocken erhitzt, liefert sie Alkohol, Wasser, Essigäther und eine brennbare, dem Essiggeist ähnliche Flüssigkeit. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_4\ H_{10}\ O + 2\bar{T} + aq.$ ausgedrückt; alle ihre Salze sind im Wasser löslich und leicht kristallisirbar. Eins dieser Salze, das ätherweinsaure Kali, macht sehr häufig einen Bestandtheil des gewöhnlichen Weinsteins aus, und man hat Grund, zu vermuthen, dass in den meisten Weinen die Weinsäure in der Form von Aetherweinsäure vorhanden ist.

Aetherweinsauren Baryt erhält man durch Auflösung und Kochen von kristallisirter Weinsäure in Alkohol, Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen in gelinder Wärme.

Die Traubensäure bildet eine ähnliche Verbindung.

Digitized by Google

Aethionsäure. Wenn Aether oder Alkohol mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt wird (siehe ätherunterschwefelsaurer Baryt), so erhält man eine dicke, syrupähnliche Flüssigkeit, welche, ohne sich zu erhitzen, mit Wasser gemischt werden kann. Magnus, welcher diese Verbindung zuerst dargestellt hat, sättigte diese Flüssigkeit in der Kälte mit kohlensaurem Baryt, wobei sich schwefelsaurer Baryt und ein anderes Barytsalz bildete, welches von allen bekannten wesentlich verschieden war. Beim Abdampfen der Auflösung in der Leere über Schwefelsäure erhält man diese Verbindung als eine weifse, nicht kristallinische Masse; sie ist im Alkohol unlöslich, und ihre Auflösung im Wasser kann ohne Zersetzung nicht gekocht werden. Trocken erhitzt, wird diese Verbindung ohne Aufblähen, unter Entwicklung eines übelriechenden Gases und Freiwerden von Schwefelsäure, zerlegt.

Magnus nannte die in diesem Salze enthaltene Säure Aethionsäure.

Durch Kochen der Auflösung dieses Barytsalzes oder der freien Säure wird sie in Aetherunterschwefelsäure verwandelt, deren Entstehung und Zusammensetzung von Magnus mit Genauigkeit ausgemittelt worden ist. Der unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknete äthionsaure Baryt enthält 42,162 Schwefelsäure, 40,252 Baryt, 11,438 Kohlenstoff, 2,467 Wasserstoff, 3,681 Sauerstoff. Magnus berechnet darauf die Formel $2SO_3 + BaO + C_4H_{10}O$, wonach es eine Verbindung wäre von Schwefelsäure, Aether und Baryt, isomerisch mit dem ätherschwefelsauren Baryt; allein nach dieser Voraussetzung müsste weniger Schwefelsäure und weniger Baryt, und mehr Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten werden.

Eine nähere Untersuchung macht die Existenz der Aethionsäure zweifelhaft; es hat sich ergeben, dass der nach Magnus dargestellte äthionsaure Baryt eine bedeutende Portion äther(wein)schwefelsauren Baryt, ferner, wenn Aether zur Darstellung gewählt wurde, sauren schwefligsauren Baryt und ein neues Barytsalz enthält, und dass reiner ätherunterschwefelsaurer Baryt übrig bleibt, wenn diese Beimischungen davon getrennt werden. Wenn nämlich der Baryt des äthionsauren Baryts durch Schwefelsäure ausgefällt und die sogenannte Athionsäure gekocht wird, so erhält man Weingeist, schweflige Säure, und die rückbleibende saure Flüssigkeit, mit kohlensaurem Baryt aufs neue gesättigt, liefert nun abgedampft zuerst Kristalle einer Doppelverbindung des neuen Barytsalzes mit ätherunterschwefelsaurem Baryt, und später reinen ätherunterschwefelsauren Baryt.

Durch Waschen mit Weingeist und Umkristallisiren kann man das neue Barytsalz rein erhalten. Aus einer kochend gesättigten Auflösung im Wasser erhält man es in quadratischen, dem chlorsauren Kali äufserst ähnlichen, sehr glänzenden Blättchen; es bedarf wenigstens 40 Th. kochendes Wasser zur Auflösung, und ist im Alkohol und Weingeist unlöslich. Die wässerige Auflösung fällt kein anderes Metallsalz; es verliert bei 100° nichts am Gewicht; trocken erhitzt, färbt es sich vorübergehend gelb; man bemerkt Wasser, schweflige Säure und Schwefel; es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt mit sehr wenig Schwefelbaryum. Seine Zusammensetzung entspricht genau folgender Formel:

Digitized by Google

2 At. Schwefel	=	402,330	18,514
1 At. Kohlenstoff	=	76,437	3,517
6 At. Wasserstoff	=	37,4388	1,722
7 At. Sauerstoff	=	700,000	32,212
1 At. Baryt	=	956,880	44,033
		2173,0858	100,000

Seinem Verhalten in der Wärme ganz entgegen ist die Wirkung des Kalihydrats auf dieses Salz; in der geschmolzenen Masse findet man keine Spur schwefliger Säure, sondern nur Schwefelsäure.

Aethiops alcalisatus. Ein obsolet gewordenes Quecksilberpräparat; es wurde durch Reiben von Krebssteinen mit metallischem Quecksilber, bis in dem grauen Pulver keine Quecksilberkügelchen mehr zu erkennen waren, bereitet.

Aethiops antimonialis. Nach der preufsischen Pharmacopoe 1834 wird dieses Präparat durch Reiben von 2 Th. Antimonsulfid mit 1 Th. metallischem Quecksilber und 1 Th. Schwefel unter beständigem Anfeuchten bis zum Verschwinden aller Quecksilberkügelchen dargestellt. Huxham, welcher dieses Präparat 1750 zuerst einführte, schrieb 4 Th. Quecksilber, 3 Th. Antimonsulfid und 2 Th. Schwefel vor; es ist ein Gemenge von *Aethiops mineralis* mit Antimonsulfid.

Aethiops graphiticus. Wie *Aethiops alcalisatus*, nur dass anstatt Krebssteinen Graphit genommen wurde.

Aethiops martialis. Mit diesem Namen bezeichnete man früher ein Eisenpräparat von schwarzer Farbe, aber sehr wechselnder Zusammensetzung; in allen Fällen enthält es ein Gemenge von Eisenoxydul und Oxyd. Es wird auf die verschiedenste Weise dargestellt, theils durch Oxydation von Eisen vermittelst Glühen in einem Strom Wasserdampf, oder durch theilweise Reduction des Oxyds. Die preufsische Pharmacopoe (1834) schreibt vor, Eisenoxyd, mit Baumöl befeuchtet, in einem verschlossenen Gefäfse zu glühen. Man darf nur so viel Oel nehmen, dass ein kaum feuchtes Pulver entsteht. Dieses Präparat enthält unter allen Umständen Kohle, Kohleeisen und ein Gemenge von Metall mit Oxydul. Leitet man Dämpfe von Oel über glühendes Eisenoxyd, so erhält man ein stark abfärbendes, sammetschwarzes Pulver, worin ebenfalls eine beträchtliche Menge von Metall und Kohle enthalten ist. Die Menge des eingemengten Metalls wechselt je nach der Menge von Oel und der Temperatur, der die Mischung ausgesetzt gewesen ist. Wird dieser Aethiops mit Kupferoxyd geglüht, so erhält man eine beträchtliche Menge Kohlensäure. Eine der besten Methoden ist unstreitig die von Vauquelin durch Buchholz verbesserte, nach welcher Eisenoxyd mit Eisenfeile gemengt, heftig geglüht und durch Feinreiben und Schlämmen von dem unverbundenen metallischen Eisen getrennt wird.

Aethiops mineralis. Dieses Quecksilberpräparat wird durch Zusammenreiben von gleichen Theilen Quecksilber und gewaschenen Schwefelblumen dargestellt; man reibt bis zum Verschwinden aller Quecksilberkügelchen. Nach den Untersuchungen Mitscherlichs enthält gutbereiteter Aethiops kein freies Quecksilber, und die Arbeit lässt sich darnach sehr abkürzen, wenn man bei der Darstellung dem Gemenge im Anfang einige Tropfen Schwefelammonium (flüchtige Schwefelleber) zu-

Digitized by Google

setzt; nimmt man zu viel, so geht die Farbe leicht in Roth, d. h. Zinnober, über. Den schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid, den Schwefelwasserstoffsäure, Alkalisulfide etc. in Quecksilberauflösungen hervorbringen, nannte man *Aethiops narcoticus, pulvis hypnoticus seu narcoticus Krieli.*

Aethiops narcoticus nannte man das auf nassem Wege dargestellte Quecksilbersulfid. (S. den vorhergehenden Artikel.)

Aethiops per se. Wenn unreines, fremde Metalle enthaltendes Quecksilber mit atmosphärischer Luft Wochen oder Monate lang heftig geschüttelt wird, so verwandelt sich das Quecksilber in ein graues Pulver, das man früher mit *Aethiops per se* bezeichnete. Die beigemischten Metalle, indem sie sich oxydiren, schliefsen Quecksilberkügelchen ein und verhindern das Zusammenlaufen. Beim Pressen oder Erwärmen läuft aber das Quecksilber aus, und man behält z. B. beim Pressen kaum $^1/_{100}$ vom Gewichte des Quecksilbers, einer grauen Haut, welche die fremden Metalle im oxydirten Zustande und etwas metallisches Quecksilber enthält. Chemisch reines Quecksilber bildet keinen *Aethiops per se.*

Aethiops vegetabilis. Als Kropfmittel in früheren Zeiten, und mit Recht, geschätzte jodhaltige Kohle von *Fucus vesiculosus.* Die getrocknete Pflanze wurde in verschlossenen Gefäfsen, bis kein Rauch mehr sichtbar war, geglüht.

Aethyl. Von Aether und ὑλη. Stoff, Materie, Bezeichnung für ein aus 4 At. Kohlenstoff und 10 At. Wasserstoff zusammengesetztes Aetherradikal.

Aetzammoniak s. Ammoniak, wässeriges.

Aetzbarkeit nennt man die Fähigkeit oder Eigenschaft gewisser Substanzen, das Gewebe organischer Materien zu zerstören oder zu verändern. Früher glaubte man, dass das Feuer in Körpern verdichtet werden könne, und schrieb diesem Umstande z. B. das Aetzendwerden des Kalksteins beim Brennen zu, bis denn Black zeigte, dass die Aetzkraft allein von der Entfernung der Kohlensäure abhängig ist. Man bedient sich des Ausdrucks Aetzkalk, Aetzkali, Aetzbaryt im Gegensatz zu kohlensaurem Kalk, kohlensaurem Kali (mildem Kali), kohlensaurem Baryt.

Aetzbaryt s. Baryt.

Aetzen. Abgesehen von der Wirkung, welche die reinen Alkalien auf die Haut äufsern, versteht man in den Künsten unter Aetzen das Hinwegnehmen des Oberflächen von Metallen vermittelst Säuren, von denen sie leicht angegriffen werden. In der Kupferstecherkunst wird die Kupferplatte mit einem weichen, undurchsichtigen Firniss (Aetzgrund) überzogen, und der Künstler trägt nun die Zeichnung vermittelst einer Nadel auf diese Fläche; durch jeden Strich der Nadel wird der Firniss hinweggenommen und das Metall bloßgelegt. Die Platte wird nun mit einem Rand von Wachs und Terpentin umgeben, und verdünnte Salpetersäure aufgeschüttet. Alle bloßgelegten Stellen werden von der Säure angegriffen und mehr oder weniger tief ausgefressen je nachdem die Säure längere oder kürzere Zeit mit der Platte in Berührung ist. Auf diese Art ist nun die Zeichnung dauerhaft auf die Platte getragen. Beim

Digitized by Google

Aetzen sehr lichter Stellen wird der verdünnten Salpetersäure noch Weingeist zugesetzt, wodurch ihre Wirkung auf das Metall sehr verlangsamt wird; in diesem Falle muss aber ein Aetzgrund gewählt werden, der von dem Weingeist nicht angegriffen wird. Auf dieselbe Art werden Stahlplatten, die Figuren auf Rasirmesserklingen etc. geätzt. In der Lithographie wird die Oberfläche der Steine mit verdünnter Salpetersäure hinweggenommen, auf ähnliche Art wird durch eine Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure weifses Blech zum Behuf des Hervorbringens kristallinischer Zeichnungen (*Moiré metallique*), der Damascenerstahl etc. geätzt.

Aetzendes Sublimat s. Quecksilberchlorid.

Aetzkali s. Kalihydrat.

Aetzkalk s. Kalk.

Aetzlauge (Kaustische Kalilauge). Man bezeichnet damit unter allen Umständen eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat. Diese Bezeichnung nimmt häufig eine verschiedene Bedeutung an. Bei Beschreibung von chemischen Analysen versteht man darunter stets das von allen fremden Materien befreite Kalihydrat; bei pharmaceutischen Operationen ist aber darunter durch Kochen mit Kalk ätzend gemachte gereinigte oder gewöhnliche Pottasche verstanden.

Bei ihrer Darstellung aus Pottasche (s. Kalihydrat) ist besonders zu beachten, dass die Pottasche wenigstens in 10 Theilen Wasser aufgelöst werden muss; einer concentrirten Auflösung entzieht der Kalk die Kohlensäure nicht, im Gegentheil wird kohlensaurer Kalk durch Kochen mit concentrirter Aetzkalilauge ätzend, indem ihm die Kohlensäure entzogen wird. Wenn man ferner den Kalk langsam und in kleinen Portionen zusetzt, und immer wartet, bis die zugesetzte Portion einige Minuten mit der Lauge gekocht hat, so wird das höchst unangenehme Aufquellen des Kalks gänzlich vermieden, er setzt sich als schweres, körniges Pulver mit Leichtigkeit ab, die Lauge wird ohne Filtriren klar, und das Auswaschen des Rückstandes kann ohne Verlust zu Ende gebracht werden. Man muss das Filtriren durch Papier oder Leinewand zu vermeiden suchen, denn stets nimmt die Lauge etwas organische Substanz auf, die die Lauge oder das daraus erhaltene Kalihydrat schwärzt oder dunkel färbt. Da die Kalilauge die Wolle zu einer schleimigen, seifenartigen Materie auflöst, so muss natürlich jede Berührung damit vermieden werden.

Aetzlithion s. Lithion.

Aetznatron s. Natron.

Aetzstein. Gewöhnliche aus Pottasche erhaltene Aetzlauge wird in blanken Eisen- oder Silbergefäfsen abgedampft, bis sie ruhig wie Oel, ohne das geringste Schäumen, fliefst; sie wird nun in Formen von Metall von der Dicke eines Federkiels gegossen, wodurch längliche Stängelchen erhalten werden, deren man sich in der Chirurgie zur Hervorbringung eines Schorfs, zum Zerstören von Fleischauswüchsen etc. bedient.

Aetzstrontian s. Strontian.

Affiniren (Feinmachen des Silbers. — *Affinage*). Mit diesem Aus-

Digitized by Google

druck bezeichnet man das Verfahren, Silber von seinen Legirungen zu scheiden und rein darzustellen. Die in dem Artikel Abtreiben beschriebene Kupellation und die Saigerung wurden früher ausschliefslich und werden noch jetzt auf Hütten angewendet; allein in neuerer Zeit ist ein Verfahren allgemein geworden, nach welchem das Silber reiner (feiner), mit geringerem Verlust und mit weniger Unkosten, von seinen Legirungen geschieden wird, und das noch den besonderen Vortheil mit sich führt, dass der $^1/_{5000}$ bis $^1/_{1000}$ betragende Goldgehalt des Silbers ebenfalls gewonnen wird. Dieses Verfahren besteht im Allgemeinen darin, dass die Silberlegirung durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz, das Silber in schwefelsaures Silberoxyd, das Kupfer in schwefelsaures Kupferoxyd, das Zink, was als Löthung ebenfalls in diesen Legirungen vorkommt, in schwefelsaures Zinkoxyd verwandelt wird. Gold wird von Schwefelsäure nicht angegriffen, es bleibt als schwarzes Pulver unaufgelöst zurück; durch blofses Waschen wird es von den entstandenen und damit gemengten schwefelsauren Salzen geschieden. Aus der Auflösung der schwefelsauren Salze wird sodann durch Einlegen von Kupferplatten alles Silber ausgefällt, und als Product erhält man mithin neben dem Silber noch eine grofse Menge schwefelsaures Kupferoxyd (Kupfervitriol).

Dieses schöne Verfahren ist von D'Arcet 1802 beschrieben und und zuerst praktisch ausgeführt worden; der wohlfeile Preis der Schwefelsäure ist die erste Veranlassung zu dieser wichtigen Anwendung gewesen.

Im Besonderen verfährt man auf folgende Weise: Die Silberlegirung wird granulirt und in Gusseisen- oder Platinkesseln in der Säure aufgelöst; es entwickelt sich dabei eine grofse Menge schwefliger Säure, die gewöhnlich wieder in eine Bleikammer geleitet und zu Schwefelsäure verdichtet wird. So leicht auch das Gusseisen von verdünnter Schwefelsäure angegriffen wird, so wenig erleidet es durch concentrirte Säure eine Veränderung, wenn es ganz damit bedeckt oder mit Kupfer oder Silber in Berührung ist *). Aus diesem Grunde hat man es neuerdings dem theuren und so wenig dauerhaften Platin wieder vorgezogen, nachdem es D'Arcet zuerst dazu benutzt hatte.

*) Gegen verdünnte Schwefelsäure, welche das Eisen mit Heftigkeit angreift, wird dieses Mittel positiv elektrisch, gegen concentrirte dagegen negativ. Da nun nach den gewöhnlichen Annahmen das Eisen positiv elektrisch seyn muss, wenn es sich mit dem unter allen Umständen negativen Sauerstoff verbinden soll, so folgt also daraus, dass sich Eisen in concentrirter Schwefelsäure nicht oxydiren und sich nicht damit verbinden kann. Warum überhaupt Eisen in dem einen Fall positiv und in dem andern negativ ist, weifs man natürlich nicht, wohl aber ist bekannt, dass verdünnte Schwefelsäure, wenn sie mit schwefelsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, auf metallisches Eisen keine Wirkung mehr ausübt, wenngleich das Metall positiv elektrisch ist, und dass sehr fein zertheiltes Eisen, so wie man es durch Reduction von Oxyd mit Wasserstoffgas erhält, von concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt wird. So scheint die absolute Unauflöslichkeit des schwefelsauren Eisenoxyduls in concentrirter Schwefelsäure der Grund zu seyn, warum die eisernen Kessel ziemlich lange der Einwirkung der concentrirten Säure widerstehen können, indem die dünne Schicht von schwefelsaurem Eisenoxydul, die sich anfangs bildet, das Uebrige vor dem Angriff der Säure schützt; sie widerstehen übrigens nicht lange dieser Säure, aber ihre Erneuerung beträgt nicht viel mehr, als die Interessen des Capitals, welches in die Apparate von Platin verwendet werden muss.

Digitized by Google

Wenn die Legirungen in schwefelsaure Salze verwandelt sind, werden diese in Gestalt eines weichen Breis noch heifs aus den Auflösungskesseln in Behälter gebracht, die mit Bleiplatten ausgekleidet sind. Durch Zugiefsen von Wasser und durch eine Art von Schlämmen wird das Gold getrennt; da aber dieses noch Theile der Legirung und unlösliches schwefelsaures Kupferoxydul enthält, so wird es zum zweiten Mal mit Schwefelsäure gekocht, durch Waschen von den schwefelsauren Salzen befreit und, wie gewöhnlich, mit etwas Salpeter niedergeschmolzen.

In die in den Bleibehältern enthaltene Flüssigkeit legt man nun Platten von Kupfer, die sich nach und nach auflösen, indem alles Silber des schwefelsauren Silberoxyds als Metall in Gestalt einer grauen, schwammähnlichen Masse davon niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird nun mit Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und mit Pottasche und etwas Salpeter zusammengeschmolzen. Das andere Product dieses Affinirverfahrens ist also schwefelsaures Kupferoxyd, zum Theil gebildet auf Kosten des Kupfers der Legirung, theils auf Kosten des Kupfers, welches zum Niederschlagen des Silbers gedient hatte. Der Hauptnutzen besteht nun in dem Gewinne des Goldes und des Kupfers der Legirung, so dass, wenn man z. B. Barren von 8löthigem Silber dem Affinirer giebt, man alles Silber der Legirung als fein Silber zurückerhält, ohne etwas für das Reinigen selbst bezahlen zu müssen, weil der Goldgehalt und das Kupfer nicht allein die Kosten deckt, sondern der Anstalt auch noch einen nicht unbedeutenden Gewinn abwirft. Für Silberlegirungen, welche über 10 Loth Silber in der Mark enthalten, wird eine Kleinigkeit aufbezahlt.

Ein anderes vortheilhaftes Affinirverfahren, welches jetzt sehr häufig, aber nur im Kleinen, angewendet wird, um Silber aus silberhaltigen Legirungen, Tiegeln, Kehricht aus Gold- und Silberwerkstätten, aus sogenanntem Schlich, Krätze etc. auszuziehen, ist auf die Anwendung der jetzt so wohlfeilen Salpetersäure gegründet. Diese Gegenstände werden mit verdünnter Salpetersäure heifs behandelt, wodurch sich Silber, Kupfer, Zink etc. auflöst. Die Auflösung wird abfiltrit, der Rückstand mit Regenwasser ausgewaschen und in diese Flüssigkeiten Kupferbleche gelagt, wodurch alles Silber, wie bei dem obigen Verfahren, regulinisch gefällt wird.

Die erhaltene salpetersaure Kupferauflösung dient entweder zur Darstellung von Farben, oder man schlägt durch eingelegte Eisenstücke das Kupfer nieder, was immer aufs Neue wieder zum Niederschlagen des Silbers dienen kann.

Affinität s. Verwandtschaft.

Afterkohle ist in der Mineralogie eine Bezeichnung für bituminöses Holz; erdige Afterkohle s. Alaunerde.

Afterkristalle (*Crystalli spuria.* — Metamorphosirte oder parasitische Kristalle, Pseudomorphosen. — *Epigénies*) nennt man Kristalle, deren Form dem Stoff, aus welchem sie bestehen, nicht angehört, sondern irgend einem anderen. Von den echten Kristallen unterscheiden sie sich überdies in der Regel durch Mangel an blättrigem Gefüge, durch erdigen oder dichten Bruch, matte Flächen, abgerundete Kanten und Ecken, zuweilen auch dadurch, dass sie hohl sind. Nicht immer trifft man aber alle diese Kennzeichen vereint bei ihnen an, häufig nur das eine oder das

Digitized by Google

andere; und in einigen Fällen sind sie den echten Kristallen so ähnlich, dass es einer sehr sorgfältigen Untersuchung bedarf, um sie als unecht zu erkennen.

Die Afterkristalle finden sich sowohl im Mineralreich als unter den durch die Kunst des Chemikers dargestellten Producten. Ihre Entstehungsweise ist mannichfaltig, doch lässt sie sich auf zwei wesentlich verschiedene Vorgänge zurückführen, auf Abformung und Umwandlung.

Die gewöhnlichste Art, wie Afterkristalle durch Abformung gebildet werden, ist die, wo ein echter Kristall zunächst mit einer fremdartigen Substanz bekleidet und darauf aufgelöst wird, so dass dadurch ein hohler Raum entsteht, den die fremde Substanz gewöhnlich auch noch entweder ganz oder theilweise und drusenartig zu erfüllen pflegt. Diesem Vorgang kann man den Namen Abformung durch Umhüllung geben.

Seltner entstehen Afterkristalle durch Abformung auf die Weise, dass echte Kristalle, die von einer derben Masse umschlossen sind, aufgelöst oder weggeführt werden, und in die zurückbleibende Höhlung eine fremde Substanz (die umschliefsende) eintritt, sie ausfüllt und darin erhärtet. Diese letztere stellt alsdann ein Abbild von der Kristallform des ursprünglichen Stoffes dar, die mit der ihr eigenthümlichen in der Regel nichts gemein hat. Diese Bildungsweise kann man die Abformung durch Ausfüllung nennen.

Indess ist die Vorstellung, dass der Ausfüllung die Auflösung, und demgemäfs die Bildung eines hohlen Raumes, vorangegangen sey, wohl nicht ganz die richtige, vielmehr lassen Beobachtungen an vorhandenen stufenweisen Uebergängen von wahrscheinlich so gebildeten Afterkristallen schliefsen, dass beide Processe, die Wegführung der ursprünglichen Substanz und die Ersetzung durch eine neue, wenigstens in manchen Fällen, gleichzeitig stattgefunden haben.

Beide Arten der Abformung hat man bis jetzt nur im Mineralreich beobachtet, aber hierin findet sich die erstere ziemlich häufig. Es ist indess in vielen Fällen sehr schwierig, zu entscheiden, auf welche Weise ein Afterkristall entstanden sey, da wir nicht den Act seiner Bildung beobachten können, sondern nur aus den Umständen seines Vorkommens, aus seiner Beschaffenheit und aus den allmäligen Uebergängen, die sich zuweilen an mehren solcher Aftergebilde verfolgen lassen, einen Schluss auf seine Entstehungsweise zu ziehen vermögen.

Zu Abformungen durch Umhüllung hat besonders der Kalkspath vielfach Gelegenheit gegeben. Ganz offenbar ist dies Mineral häufig erst mit einer Kruste kleiner Quarzkristalle überzogen, und darauf aufgelöst worden, denn es finden sich hohle Schalen, die aus Quarz bestehen und die ein Kalkspathrhomboëder genau einschiefsen würden. Oft sind diese Schalen ganz leer, zuweilen schliefsen sie aber noch einen Kalkspathkristall von kleinerem Volum ein, dessen Oberfläche angefressen ist. Bei einem solchen in den Zinkgruben von Somersetshire gefundenen Afterkristall hat der ursprüngliche Kalkspathkristall sichtlich Risse gehabt, und diese sind, vor seiner Auflösung, mit der Quarzmasse ausgefüllt worden; denn das Aftergebilde besteht aus einer hohlen Quarzkruste von der Form des Kalkspaths, inwendig getheilt in Zellen durch Quarzlamellen, welche den Blätterdurchgängen des Kalkspaths parallel gehen, ohne dass von diesem letztern Minerale etwas mehr vorhanden ist.

Digitized by Google

Als durch vorangegangene Umhüllung der ursprünglichen Kristalle gebildet, muss man ferner die massiv aus Quarzmasse bestehenden Afergebilde betrachten, deren es eine beträchtliche Anzahl giebt, z. B. den Quarz von Beralston in Form des Flussspaths (die dem regulären Systeme angehört); den Chalcedon von Trestyan in Siebenbürgen, ebenfalls in Würfelform; den Hornstein von Schneeberg, in Form des Kalkspathrhomboëders, so wie auch den von Bristol, welcher noch mit einer drusigen Hornsteinmasse bekleidet ist, die sich als eine Schale von dem festen Afterkristalle abheben lässt.

Zu dieser Klasse von Afterkristallen gehört auch aller Wahrscheinlichkeit nach der Haytorit, ein vor wenigen Jahren in den Eisensteingruben von Hay-Tor in Devonshire, indess nur einmal, gefundenes Mineral, über dessen Echtheit und Unechtheit, was seine Kristallform betrifft, verschiedene Erörterungen gepflogen worden sind, der aber doch unzweifelhaft für eine Afterbildung zu halten ist. Er besteht aus einem gelblichen Quarz und hat die Form des Datoliths ($CaO . B_2O_6 + CaO . Si_2O_6 + H_2O$).

Von der zweiten Art der Abformung, der durch Ausfüllung, lässt sich kein recht zweifelfreies Beispiel anführen. Wahrscheinlich gehören indess hierher die zu Göpfersgrün, im Baireuthischen, vorkommenden Afterkristalle von Speckstein (neutraler kieselsaurer Talkerde, $MgO . SiO_3$, einer derben, in echten Kristallen noch nicht bekannten Verbindung) in der Form des Bergkristalls oder des Kalkspaths, umschlossen von dichter Specksteinmasse, auf welcher Masse auch die ursprünglichen Kristalle schon gesessen haben.

Vielleicht kann man auch hierher die Thierversteinerungen rechnen, bei denen immer die thierische Substanz unter Beibehaltung ihrer Form durch Kieselerde ersetzt ist.

Unzweifelhafte Fälle von Abformungen durch Ausfüllung sind, wie oben bemerkt, nicht leicht zu finden. Eindrücke dagegen in eine Substanz, die echte Kristalle umschloss, und wobei der Raum, den diese einnahmen, nicht wieder gefüllt wurde, sind häufig, so z. B. die Eindrücke von Flussspath- und Bleiglanzkristallen in eine Quarzmasse, die diese Kristalle sicher einst bedeckt hat.

Die zweite und unstreitig weit zahlreichere Klasse von Afterkristallen begreift die durch Umwandlung entstandenen. Sie finden sich nicht blos im Mineralreich, sondern auch unter den künstlich dargestellten chemischen Verbindungen. Zu dieser Klasse kann man wohl alle diejenigen Afterkristalle zählen, deren Masse mindestens noch einen der Bestandtheile der ursprünglichen Substanz einschliefst.

Diese Klasse zerfällt naturgemäfs in vier Abtheilungen. Die erste umfasst die Fälle, wo die spätere Masse von der ursprünglichen nicht verschieden ist; die zweite die, wo die ursprüngliche durch Verlust eines oder mehrer ihrer Bestandtheile die spätere gebildet hat; die dritte die, wo die ursprüngliche durch Aufnahme eines oder mehrer neuen Bestandtheile zur Bildung der späteren Anlass gegeben; und die vierte endlich die, wo die ursprüngliche Masse sowohl durch Abgabe als durch Aufnahme, also durch einen Umtausch, von Stoffen in die spätere übergegangen ist.

1) Umwandlungen ohne Abgabe oder Aufnahme von Stoffen. Diese Fälle können nur bei den dimorphen Substanzen vorkommen, d. h. bei denjenigen Substanzen, die zweierlei, von einan-

Digitized by Google

der unabhängiger, Kristallformen fähig sind. Afterkristalle dieser Art bestehen aus einem Aggregat kleiner Kristalle von der einen Form, welches die Gestalt eines gröfseren Kristalls der andern Form besitzt und aus einem solchen entstanden ist. Diese interessanten Afterkristalle, deren Kenntniss wir Mitscherlich verdanken, haben nur geringen Zusammenhang, zerfallen bei leichtem Druck in die kleineren Individuen von der andern Form.

Beispiele von ihnen liefern das schwefelsaure Nickeloxyd und das selensaure Zinkoxyd. Beide Salze kristallisiren mit sieben Atomen Kristallwasser und sind mit diesem Wassergehalt dimorph und in beiden Formen isomorph. Die eine Form gehört dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Kristallsystem an, die andere dem pyramidalen oder viergliedrigen. (Das schwefelsaure Nickeloxyd schiefst auch in Kristallen des hemiprismatischen oder zwei- und eingliedrigen Systems an, hat aber muthmafslich dann nur sechs Atome Kristallwasser.) Legt man nun einen Kristall von der prismatischen Art eines dieser Salze auf einige Zeit in Sonnenschein, so ist er, ohne seine äufsere Begrenzung zu verändern, in ein Aggregat von kleinen Quadratoctaëdern, also Kristallen des pyramidalen Systems, verwandelt. Die letzteren Kristalle bilden sich auch, wenn man die Salze aus einer wässerigen Lösung in höherer Temperatur anschiefsen lässt *).

Ein ferneres Beispiel bietet das Quecksilberjodid dar, und zwar ist hier die Erscheinung noch auffallender, da sie sich mit einem Farbenwechsel verbunden zeigt. Sublimirt man dieses Jodid, so bekommt man kristallinische Blättchen, die, so lange sie warm sind, eine gelbe Farbe haben, beim Erkalten aber roth werden, auch bei abermaliger Erwärmung wiederum ihre gelbe Farbe annehmen, ohne dass es nöthig ist, sie gerade zu schmelzen und zu sublimiren. Die gelben Blättchen bestehen aus Kristallen, die dem prismatischen Systeme angehören, die Individuen der rothen Kristalle aber (die man auch aus einer Auflösung von Quecksilberjodid in wässeriger Jodkaliumlösung erhält) dem pyramidalen. Vermuthlich sind die rothen Kristalle Aftergebilde der genannten Art von den gelben.

Ein ähnlicher Vorgang scheint den Farbenwechsel des sauren chromsauren Kali's zu begleiten, eines Salzes, welches ebenfalls in der Wärme gelb, erkaltet aber roth ist. Nur scheinen hier die gelben Kristalle beim Erkalten ganz in die rothen zu zerspringen, letztere also nicht mehr zu der Aftergestalt vereinigt zu bleiben.

Das Trübewerden der auf dem Wege der Schmelzung erhaltenen Kristalle des Schwefels (einer ebenfalls dimorphen Substanz), so wie

*) Früher wurden zu diesen Fällen auch das schwefelsaure Zinkoxyd und die schwefelsaure Bittererde gezählt; allein durch neuere Erfahrungen von Mitscherlich hat sich ergeben, dass sie nicht hieher gehören. Beide Salze kristallisiren zwar sowohl nach dem prismatischen als nach dem hemiprismatischen Systeme, und wenn man einen Kristall der ersteren Art, welche die gewöhnlichere ist, bis etwa 40° C. in Oel oder an der Luft erhitzt, so verwandelt er sich in ein Aggregat kleiner Kristalle, welches den Umriss des gröfseren besitzt; allein es geht Wasser hiebei fort. Die kleinen hemiprismatischen Kristalle, die man auch gröfser durch Kristallisation in höherer Temperatur erlangen kann, enthalten sechs Atome Wasser, die prismatischen dagegen sieben. — Deutlicher zeigt sich diese Erscheinung, nach Wöhler, beim blauen essigsauren Kupferoxyd, welches 5 Atome Wasser enthält und dem prismatischen Systeme angehört. Erwärmt man einen solchen Kristall bis 30 oder 35° C., so geht er, unter Abscheidung von 4 At. Wasser, in ein Aggregat von Grünspankristallen über, die nur 1 At. Wasser einschliefsen und hemiprismatisch sind.

Digitized by Google

das Absterben klarer Zuckermassen (s. Absterben) beruht auch auf den eben beschriebenen Vorgängen.

Im Mineralreich kennt man bis jetzt nur einen einzigen Fall von der hier betrachteten Afterbildung, und dieser ist von Mitscherlich beobachtet worden an einem Kristall von kohlensaurem Kalk, der die Form des Arragonits, d. h. die prismatische Form des kohlensaureu Kalks, besitzt, im Innern auch noch aus Arragonit besteht, rund herum aber mit einer Schicht sehr kleiner Kalkspathkristalle, d. h. Kristalle von der rhomboëdrischen Form des kohlensauren Kalks, bekleidet ist. Dieser Kristall stammt vom Vesuv. Er muss einst mit dem Gestein, auf welchem er sitzt, in flüssige Lava gefallen seyn, und durch die Hitze die eben erwähnte Umwandlung auf seiner Oberfläche erlitten haben, ohne dabei zu schmelzen, noch seine äufsere Begränzung zu ändern.

Wenn man einen Arragonitkristall in einem Glasrohr erhitzt bis zu einer Temperatur, in welcher ein daneben befindlicher Kalkspathkristall noch keine Veränderung erleidet, so zerspringt er in kleine Stücke, ohne dass Kohlensäure entweicht. Sehr wahrscheinlich erfolgt dies Zerspringen, wie Haidinger bemerkt, aus dem Bestreben des Arragonits, in die Kalkspathform überzugehen; aber da der Kalkspath in dem Verhältniss 29 : 27 mehr Raum einnimmt als der Arragonit, so bleiben bei der verhältnissmäfsig raschen und von keinem äufsern Druck unterstützten Erwärmung die vermuthlich gebildeten kleinen Kalkspathindividuen nicht zur Bildung eines Afterkristalls vereint.

2) Umwandlungen durch Verlust von Bestandtheilen. Einen der ausgezeichnetsten Fälle der Bildung von Afterkristallen durch diese Art von Umwandlung bietet das doppelt kohlensaure Kali dar. Erhitzt man einen Kristall desselben zweckmäfsig, so gehen Kohlensäure und Wasser fort, und es bleibt einfach kohlensaures Kali zurück, ganz in der Form des doppelt kohlensauren (welche dem hemiprismatischen oder zwei- und eingliedrigen Kristallsysteme angehört). Hieher sind auch alle verwitterten Salze zu rechnen, welche, ungeachtet sie durch die ganze Masse, oder wenigstens von der Oberfläche ab bis zu einer gewissen Tiefe, ihren Wassergehalt verloren, doch ihre ursprüngliche Form behalten haben. Beispiele hiervon sind das verwitterte kohlensaure oder schwefelsaure Natron, und im Mineralreich der Laumonit ($3\,CaO . 2\,SiO_3 + 4\,Al_2O_3 . Si_2O_6 + 18\,H_2O$), der bei der Verwitterung, mit Beibehaltung seiner Form, die Hälfte seines Wassers verliert.

Einen andern und eigenthümlichen Fall dieser Art von Afterbildung liefert der Eisenvitriol. Erhitzt man einen Kristall desselben in Alkohol fast bis zum Sieden, so behält er zwar seine äufsere Gestalt, aber er ist nun, wie sich beim Herausnehmen und Zerbrechen zeigt, hohl, und stellt eine Geode von glänzenden Kristallen dar, die dem prismatischen Systeme angehören und 3 Atome Wasser enthalten, während der Eisenvitriol sechs Atome Wasser enthält und eine zum hemiprismatischen Systeme gehörige Kristallform besitzt. — Diese Umwandlungsart ist von der in der ersten Abtheilung verhandelten nur durch den dabei stattfindenden Wasserverlust verschieden; die dort angeführten Beispiele würden hieher zu rechnen seyn, wenn es sich zeigen sollte, dass der Wassergehalt bei jenen nicht ganz unverändert bleibt.

3) Umwandlungen durch Aufnahme von Bestandtheilen. Ausgezeichnete Beispiele von so gebildeten Afterkristallen finden sich besonders im Mineralreich. So zunächst der Gyps (wasserhalti-

Digitized by Google

ger schwefelsaurer Kalk ($CaO . SO_3 + H_2O$), dessen eigenthümliche Form dem hemiprismatischen Systeme angehört, in der zum prismatischen Systeme gehörigen Form des Anhydrits (wasserfreien schwefelsauren Kalks), aus welchem er durch Wasseraufnahme entstanden ist. — Dann das Weifsspiefsglanzerz (Antimonoxyd), dessen echte Form dem prismatischen Systeme angehört, in den Rhomboëdern des Antimonmetalls, aus dessen Oxydation es sich gebildet. — Ferner der Bleivitriol ($PbO . SO_3$), dessen echte Form prismatisch ist, in compacten Massen, die noch Risse zeigen parallel den Würfeln des Bleiglanzes (Schwefelbleis, PbS), aus denen sie erzeugt worden. Auch die Umwandlungen des Rothkupfererzes (Kupferoxydul, von regulärem Kristallsystem) in Kupferoxydhydrat, Malachit und Kupferlasur gehört hieher, so wie die des Magneteisensteins ($FeO + Fe_2O_3$), mit Beibehaltung seiner Form (reguläres Octaëder) in Eisenoxyd, Fe_2O_3, dessen echte Form rhomboëdrisch ist. —

4) Umwandlungen durch Umtausch von Stoffen. Diese Afterbildungen sind die häufigsten, und finden sich sowohl im Mineralreich, als sie sich auch künstlich darstellen lassen. Unter den im Mineralreich vorkommenden können folgende als Beispiel dienen:

Schwefelkies (Schwefeleisen, FS_2), eine dimorphe Substanz, deren eine Form zum regulären und deren andere zum prismatischen System gehört, geht unter beiden Gestalten und mit Beibehaltung derselben in Eisenoxydhydrat über, und zwar, nach Kobell, in dasjenige, welches aus gleichen Atomen Eisenoxyd und Wasser besteht ($Fe_2O_3 + H_2O$) und unter dem Namen Nadeleisenstein in echten, dem hemiprismatischen Systeme angehörigen Kristallen vorkommt. Das gewöhnliche Eisenoxydhydrat, der Brauneisenstein, ist $2Fe_2O_3 + 3H_2O$ und kristallisirt nicht. — Spatheisenstein (kohlensaures Eisenoxydul $= FeO\,CO_2$) geht mit Beibehaltung seiner rhomboëdrischen Form ebenfalls in Eisenoxydhydrat über, vermuthlich auch in Nadeleisenerz.

Kupferlasur ($Cu_2O_2 . C_2O_4 + CuO . H_4O_2$) mit Beibehaltung ihrer Form, die dem hemiprismatischen Systeme angehört, in Malachit ($Cu_2O_2 . CO_2 + H_2O$), dessen echte Form zwar demselben Systeme angehört, aber andere Winkel besitzt. — Kupferglanz (Schwefelkupfer, CuS), mit Beibehaltung seiner Form, eine zum prismatischen Systeme gehörige, erst in Buntkupfererz ($Fe_2S\,2Cu_2S$), dessen ächte Form ein reguläres Octaëder ist, und dann in Kupferkies ($Cu_2S\,Fe_2S_3$), dessen Form, ein Quadrat-Octaëder, ins pyramidale System gehört.

Grauspiefsglanzerz (Schwefelantimon, Sb_2S_3) mit beibehaltener Form, die ins prismatische System gehört, in Weifsspiefsglanzerz (Antimonoxyd, Sb_2O_3), dessen echte Form zwar demselben Systeme angehört, aber andere Blätterdurchgänge und andere Winkel besitzt.

Manganit (Manganoxydhydrat, $Mn_2O_3 + H_2O$) mit Beibehaltung seiner prismatischen Form in Pyrolusit (Manganhyperoxyd, MnO_2), dessen echte Form ebenfalls dem prismatischen System angehört, aber nicht isomorph mit jener ist.

Weifsbleierz (kohlensaures Bleioxyd, $PbO + CO_2$) mit Beibehaltung seiner Form, die ins prismatische System gehört, in Mennige (Pb_3O_4), dessen echte Kristallgestalt man noch nicht kennt. — Bleivitriol (schwefelsaures Bleioxyd) mit Beibehaltung seiner dem prismatischen Systeme angehörigen Form in Weifsbleierz (kohlensaures

Digitized by Google

Blei), dessen echte Form zwar in dasselbe System gehört, aber andere Blätterdurchgänge und andere Winkel besitzt. — Bleiglanz (Schwefelblei, PbS) mit Beibehaltung seiner Form (reguläres Octaëder) in eine körnige Masse von kohlensaurem und phosphorsaurem Bleioxyd. — Grünbleierz ($PbCl_2 + 3Pb_3O_3 . P_2O_5$) mit Beibehaltung seiner dem hemirhomboëdrischen Systeme angehörigen Form in körnigen Bleiglanz, dessen echte Form regulär (Würfel, Octaëder) ist.

Tungstein (wolframsaurer Kalk, $CaO\,WO_3$) mit Beibehaltung seiner Form, die dem pyramidalen System angehört, in Wolfram ($MnO . WO_3 + 3FeO . WO_3$) dessen echte Form hemiprismatisch.

Witherit (kohlensaurer Baryt, $BaO\,CO_2$) mit Beibehaltung seiner dem prismatischen System angehörigen Form in Schwerspath (schwefelsauren Baryt, $BaO\,SO_3$), dessen echte Form zwar in dasselbe System gehört, aber andere Winkel besitzt. — Baryto-Calcit ($BaO . CO_2 + CaO . CO_2$), dessen Form hemiprismatisch, ebenso in schwefelsauren Baryt.

Von künstlichen Afterkristallen dieser Art, die, wenn man eigens auf deren Darstellung ausginge, sich ohne Zweifel in sehr grofser Menge bilden lassen würden, sind folgende bemerkenswerth:

Die Umwandlung des Spatheisensteins (kohlensauren Eisenoxyduls) mit Beibehaltung seiner rhomboëdrischen Form in Schwefelkies, FeS_2, wenn man, wie Berzelius gezeigt, Schwefelwasserstoff über einen Kristall desselben in einer 100° C. übersteigenden Temperatur hinwegleitet. — Die Umwandlung des kohlensauren Bleioxyds in Schwefelblei, wenn man einen Kristall von Weifsbleierz in ein mit Schwefelwasserstoff geschwängertes Wasser legt; und die ähnliche Umwandlung eines Kristalls von demselben Salze in Mennige, wenn man ihn zweckmäfsig erhitzt.

Alle diese Umwandlungen haben die ursprünglichen Substanzen — so denken wir es uns wenigstens — im starren Zustande erlitten; denn wären sie im flüssigen Zustande geschehen, würden die neugebildeten Substanzen beim Erkalten unfehlbar die ihnen eigenthümliche Kristallform angenommen haben.

Würden bei diesen Umwandlungen im Zustande der Starrheit isomorphe Stoffe gegen einander vertauscht, z. B. Jod gegen Chlor, so könnte möglicherweise der Fall eintreten, dass die neugebildete Substanz sich in der ihr eigenthümlichen Form zeigte, ohne doch einen echten Kristall darzustellen.

In Betreff der hier für die Kristallsysteme gebrauchten Namen müssen wir auf den Artikel Kristallsysteme verweisen.

Afterschörl s. Axinit.

Agalmatholith. Ein grünlichgraues Fossil von Wachsglanz, fett im Anfühlen, derb, von splittrigem Bruch, schwach durchscheinend, zuweilen gelblich, gelb bis fleischfarbig; es ist sehr weich und lässt sich mit einem Messer schneiden. In China, wo es häufig vorkommt, werden daraus Figuren, Götzenbilder und Kunstgegenstände geschnitzt, die nach Europa in den Handel gebracht werden. Es kommt, obwohl selten in Europa, in Ungarn und Sachsen vor. Die Hauptbestandtheile dieses Minerals sind Kieselerde, Thonerde und Wasser, verbunden mit wechselnden Mengen Kali, Kalk und Eisen.

Digitized by Google

Agaphit s. Türkis.

Agaricus mineralis. Bezeichnung für Bergmilch, Montmilch, kohlensauren Kalk.

Agaricus vegetabilis. Die meisten Agaricusarten, bis auf *Agaricus muscarius*, werden in Frankreich und Russland sehr häufig gegessen; sie enthalten, wie alle Pilze, Fungi, eine eigenthümliche Materie, die reich an Stickstoff ist. (Siehe Fungin.) Kaltes Wasser löst aus diesen Pilzen Schwammzucker (Osmazom), Weingeist eine kristallisirbare fettartige Materie, ähnlich dem Wallrath, auf. Sie enthalten, nach Braconnot, Phytokoll, Eiweifsstoff, essigsaures Kali, manche Phosphorsäure, Benzoesäure und eine eigenthümliche Säure, Pilzsäure. Die eigenthümliche giftige Substanz des *Agaricus muscarius* hat man noch nicht aufgefunden.

Agat s. Achat.

Agatjaspis oder Achatjaspis s. Jaspis.

Agedoite. Unter diesem Namen beschrieb Robiquet eine eigenthümliche kristallinische Substanz aus der Süfsholzwurzel, von welcher später Plisson nachwiefs, dass sie mit dem Asparagin identisch sey. S. Asparagin.

Aggregat (*Aggregatum. Agrégat*). Der Begriff, den die Chemiker mit diesem Worte verbunden haben und noch verbinden, ist verschieden. Einige verstehen unter Aggregat einen Verein von neben einander befindlichen Theilchen gleicher Art, einen solchen Verein von diesen Theilchen, in welchem jedes derselben noch für sich begränzt bleibt. Das Aggregat ist hiernach kein Continuum, sondern ein Haufwerk von discreten Gröfsen, die durch irgend eine Anziehungskraft zusammengehalten werden. Wenn diese Anziehungskraft schwach ist, spricht man auch wohl von einem lockern Aggregat. Andere Chemiker dagegen lassen die Beschränkung, dass die Theilchen für sich begränzt bleiben sollen, unberücksichtigt, und sehen demnach jeden Körper als ein Aggregat seiner Theilchen an, oder nennen auch geradezu das Product der Vereinigung gleichartiger Theilchen zu einem homogenen Körper ein Aggregat. Der erste Begriff kommt mehr mit der ursprünglichen Bedeutung des Wortes überein; der letztere ist aber insofern nicht zu verwerfen, als wir nicht mit Gewissheit entscheiden können, ob es Körper von vollkommen homogenem Zusammenhange gebe oder nicht, vielmehr verschiedene Erfahrungen zu der Annahme führen, dass die Continuität aller Körper nur scheinbar sey. Die Wirkung, welche gewisse Flüssigkeiten, z. B. das Terpentinöl, auf das polarisirte Licht ausüben, können als Beleg dazu dienen. — *Aggregation* ist der Act, durch welchen ein Aggregat zu Stande kommt.

Aggregatform, Aggregatzustand (*Forma aggregationis*). Unter Aggregatform versteht man die Art, in welcher die Theilchen von gleicher Natur zur Bildung eines Körpers zusammengetreten sind; und Aggregatzustand ist der Zustand oder die Beschaffenheit eines Körpers, so weit sie von der verschiedenen Aggregationsweise seiner Theilchen bedingt ist. Der Erfahrung gemäfs, können die Körper nur unter drei-

Digitized by Google

erlei Aggregatform erscheinen, und müssen es immer unter einer von ihnen. Entweder sind sie starr (oder fest, wie man gewöhnlich, aber mit Unrecht, sagt), oder flüssig, oder gasig.

Starr nennen wir einen Körper, wenn seine Theilchen einen solchen Zusammenhang unter einander besitzen, dass sie sich nicht ohne einen bedeutenden Kraftaufwand verschieben oder trennen lassen, oder anders gesagt, wenn die Verschiebbarkeit der Theilchen in Folge ihres starken Zusammenhanges so gering ist, dass der Körper auch eine andere Gestalt besitzen kann, als die, welche aus dem Gleichgewichte zwischen den Anziehungskräften seiner Theilchen und den Wirkungen äufserer Kräfte (z. B denen der Schwere) erfolgen würde. Jeder starre Körper hat eine bestimmte Gestalt, aber diese braucht nicht nothwendig eine Gestalt des Gleichgewichts zu seyn, ist es vielmehr in der Regel nicht, und kann innerhalb gewisser Gränzen, die von dem Grade des Zusammenhangs der Theilchen abhängen, ganz willkührlich seyn.

Flüssig heifst im Gegentheil ein Körper, dessen Theilchen zwar einigen Zusammenhang besitzen, aber einen so geringen, und damit eine so grofse Verschiebbarkeit, dass er nur eine Gestalt des Gleichgewichts zwischen den Anziehungskräften seiner Theilchen und den Wirkungen äufserer Kräfte (z. B. denen der Schwere, dem Widerstande starrer Körper) annehmen kann. Die allgemeinen Eigenschaften der flüssigen Körper entspringen aus ihrer Gleichgewichtsgestalt oder, wenn dieselbe gestört worden ist, aus dem Bestreben, dieselbe wieder anzunehmen. Daher die Tropfbarkeit, die Tropfengestalt, die horizontale Oberfläche bei Ruhe in Gefäfsen, das Fliefsen auf geneigten Flächen und aus Oeffnungen, das Wellenschlagen, u. s. w. Ein flüssiger Körper, auf den gar keine äufsere Kräfte einwirkten, würde daher immer die Gestalt einer Kugel annehmen.

Gasig, gasförmig oder luftförmig ist endlich derjenige Körper, dessen Theilchen gar keinen Zusammenhang mehr besitzen, vielmehr einander abstofsen. Ein gasiger Körper kann demnach nur unter der Einwirkung äufserer Kräfte eine bestimmte Gestalt annehmen. Ohne alle Wirkung äufserer Kräfte (z. B. ohne die Anziehung der Erde, ohne Einschliefsung in Gefäfse) würde sich ein permanent gasförmiger Körper gänzlich zerstreuen.

Von der Starrheit und dem Flüssigseyn (*fluiditas*) der Körper giebt es verschiedene Grade, so viele, dass beide Zustände ganz in einander übergehen. Harte, spröde Körper, wie Glas, bilden in dieser Hinsicht das eine Extrem; dickflüssige, zähe Körper, wie Terpentin, stehen in der Mitte, und dünnflüssige, wie Aether, am andern Ende. Die Starrheit ist nothwendig mit einem gewissen Grade von Festigkeit gepaart, wird indess mannichfaltig abgeändert durch die Eigenschaften der Härte, Sprödigkeit, Dehnbarkeit, Elasticität, Biegsamkeit, Weichheit u. s. w. Auch ist bei der Starrheit der Zustand einer regelmäfsigen Anordnung der Theilchen von dem einer ordnungslosen Zusammenfügung derselben zu unterscheiden; ersterer bildet die Krystalle (S. Krystallisation), letzterer die dichten oder derben Körper. Der Zustand der Flüssigkeit, mit dem immer nur ein sehr geringer Grad von Zusammendrückbarkeit verknüpft ist, bietet nicht so viele Abänderungen dar; die verschiedenen Grade der Verschiebbarkeit der Theilchen geben nur zu den Erscheinungen der Dickflüssigkeit und Dünnflüssigkeit Veranlassung; doch scheint auch bei diesem Zustande zuweilen eine gewisse geregelte An-

Digitized by Google

ordnung der Theilchen bestehen zu können, wie es unter anderen die Wirkungen des polarisirten Lichtes auf Terpentinöl und Zuckerlösung schliefsen lassen. Zwischen der Gasförmigkeit und den beiden übrigen Aggregatformen giebt es keine allmälige Uebergänge, und unter ihr selbst werden die Verschiedenheiten, bei Gleichheit des äufsern Drucks und der Temperatur, wohl nur durch Verschiedenheit in der Dichtigkeit oder dem specifischen Gewicht der Theilchen hervorgerufen.

Gegen die eben aufgestellte Definition oder Erklärung von den Aggregatformen hat man eingewandt, dass sie die Theilchen der Körper als starr voraussetze, mithin von dem Zustande der Starrheit als etwas Gegebenem ausgehe. Dies mag wahr seyn, aber eben so wahr ist, dass man bisher noch keine Erklärung aufgestellt hat, die besser gewesen wäre und diese Klippe vermieden hätte.

Was die Ursache der verschiedenen Aggregatformen betrifft, so haben wir überwiegende Gründe, sie in die mit den Körpern verbundene Wärmemenge zu setzen, die indess nach der Natur dieser Körper verschieden ist. Ein Körper, der ohne Zersetzung alle Temperaturen zu ertragen vermag, ist auch fähig, alle Aggregatzustände anzunehmen. Dieser Satz hat sich für eine so grofse Anzahl von Körpern bestätigt, dass wir vollkommen berechtigt sind, ihn für ganz allgemein zu halten, und zu schliefsen, es seyen nur unsere beschränkten Mittel in Hervorbringung hoher und niederer Temperaturen, welche die bisherigen Ausnahmen von ihm veranlassen, welche z. B. Ursache sind, dass wir den Wasserstoff nur gasförmig, das Platin nur starr kennen. Bei einem Körper, der, wie z. B. das Wasser, alle drei Aggregatformen anzunehmen vermag, ist es ferner allgemeines Gesetz, dass er im gasförmigen Zustand eine gröfsere Wärmemenge als im flüssigen, und in diesem wiederum eine gröfsere als im starren Zustande enthält. Niemals hat man einen Körper gefunden, bei dem das umgekehrte Verhältniss Statt fände. Auch weifs man nicht, dass ein Körper bei gleicher Wärmemenge zweier Aggregatzustände fähig wäre; man weifs nur, dass es innerhalb ziemlich enger Gränzen bei gleichen Temperaturen möglich ist, dass z. B. Wasser zwischen den Temperaturen 0° und — 10° C. zugleich starr und flüssig seyn kann; allein dies sind Fälle eines instabilen Wärmegleichgewichts, die durch ein leises Schütteln aufgehoben werden, wobei das Wasser die zu seinem Flüssigseyn erforderliche Wärmemenge entweichen lässt und gefriert oder erstarrt.

Einige Physiker wollen die Pulverform der starren Körper, und die Bläschen- oder Nebelform der aus dem gasigen in den flüssigen Zustand übertretenden Dämpfe als besondere Aggregatformen angesehen wissen. Es ist indess dazu kein genügender Grund vorhanden, so wenig wie zur Annahme von sogenannten strahlenden Flüssigkeiten, welche man wohl zur Erklärung der Erscheinungen des Lichts, der Wärme und der Elektricität zu Hülfe genommen hat.

Agriculturchemie. Seitdem es aufser Zweifel gesetzt ist, dass die Pflanzen die unorganischen Bestandtheile, welche sie enthalten, nicht durch Hülfe der Lebenskraft selbst erzeugen, sondern dass sie dieselben vorzugsweise aus dem Boden nehmen, ist die Chemie von grofser Bedeutsamkeit für den Ackerbau geworden. Mit dem Namen Agriculturchemie im engeren Sinne bezeichnet man wohl in der neueren Zeit die Kenntniss von dem chemischen Verhalten derjenigen Körper, welche

Digitized by Google

sich in der Ackerkrume und in den als Düngungsmittel benutzten Körpern finden. Ihre vorzüglichste Aufgabe ist, nachzuweisen, auf welche Art und Weise die Bestandtheile des Bodens und Düngers in die Pflanzen übergehen. Es leuchtet ein, dass die Agriculturchemie eigentlich nur die Anwendung der Lehren der allgemeinen Chemie auf einen speciellen Gewerbszweig ist, und dass sie besonders die analytische Chemie und chemische Pflanzenphysiologie zur Hülfe bedarf. In der weitesten Bedeutung umfasst die Agriculturchemie alle einzelnen Zweige der technischen Chemie, von denen in der Landwirthschaft Anwendung gemacht wird.

Agtstein s. Bernstein.

Agusterde. Mit diesem Namen bezeichnete Trommsdorf eine von ihm im Jahre 1800 im sogenannten sächsischen Beryll (Apatit von Johann-Georgenstadt) gefundene und für eigenthümlich gehaltene Erde, von der indess Vauquelin im J. 1803 bewiesen hat, dass sie nichts anderes, als basich phosphorsaurer Kalk (regenerirter Apatit) ist.

Agustit s. Beryll.

Ahornzucker. Der Saft aller Ahornarten besitzt einen süfsen Geschmack, und enthält als Hauptbestandtheil kristallisirbaren Zucker, identisch mit dem aus Zuckerrohr. In Nordamerika wird schon seit langer Zeit aus den dort einheimischen Ahornarten, besonders Zuckerahorn, Zucker gewonnen. Der Gehalt des Saftes an Zucker ist je nach den Ahornarten verschieden. Versuche, die im Frühling 1834 in Giefsen mit grofser Sorgfalt angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

Von *Acer sacharinum* wurde aus 6400 Loth Saft (200 Pfund) 185 Loth Zucker erhalten, mithin 2,89 pCt.; ferner gab der Saft von

Acer campestre	. . . .	2,5	pCt. Zucker
- *dasicarpum*	. . .	1,9	- -
- *negundo*	. . . . .	1,12	- -
- *pseudoplatanus*	. .	0,9	- -
- *platanoides*	. . . .	1,1	- -
- *rubrum*	. . . . .	2,5	- -

Nach den gewöhnlichen Angaben enthält der in Deutschland wachsende Zuckerahorn 5 bis 6 pCt. Zucker. Trockenheit oder Nässe im Frühjahr mögen übrigens nicht ganz ohne Einfluss auf den procentigen Zuckergehalt seyn. Aufser Zucker, einigen weinsauren und citronensauren Salzen, enthält der Saft kaum noch fremde Bestandtheile, namentlich enthält er keinen Schleim und keine freie Pflanzensäure, welche so häufig die Kristallisirbarkeit des Zuckers verhindern und vernichten. Aus diesem Grunde ist die Gewinnung des Zuckers aus den Ahornarten mit wenig Umständen und Schwierigkeiten verknüpft. Die Bäume werden im Februar oder Anfang März, sobald der Saft zu steigen beginnt, 2 bis 3 Fufs vom Boden an, vermittelst Bohrer von 2 bis 3 Linien im Durchmesser, 2 bis 2½ Zoll tief angebohrt, in die Löcher Röhren von Schilf oder Holz eingesteckt, und der Saft in Krügen oder anderen Thongefäfsen aufgefangen; er wird noch den nämlichen Tag so rasch als möglich in kupfernen oder eisernen Kesseln bis zum dünnen Syrup eingekocht, in flache Schüsseln (Kristallisirgefäfse) vertheilt und an der Luft bis zum völligen Festwerden stehen

Digitized by Google

gelassen. Schneller geschieht das Kristallisiren in geheizten Zimmern oder durch Einkochen bis zur Fadenprobe. Die auf der Oberfläche des Syrups sich bildende Kruste wird von Zeit zu Zeit zerbrochen und mit dem Syrup durcheinandergemengt.

Sind die Gefäfse, worin der Saft aufgefangen wird, von Holz, so müssen sie, um das Sauerwerden des eingedrungenen oder anhängenden Saftes zu verhüten, jeden Abend mit Kalkwasser oder einer sehr dünnen Kalkmilch ausgewaschen werden; überhaupt ist die höchste Reinlichkeit eine unerlässliche Bedingung bei dieser Zuckergewinnung.

Wenn man den Saft über Nacht stehen lässt, so ist er meistens des Morgens sauer und enthält keinen Zucker mehr; die kleinste Quantität von sauer gewordenem oder in Gährung begriffenem Saft vernichtet binnen einer halben Stunde die Kristallisirbarkeit einer grofsen Menge frischen und guten Safts. Aus diesem Grunde ist es zweckmäfsig, auf 500 Pfund Saft 1 Loth trocknes Kalkhydrat zuzusetzen, und erst nach dem Klären einzukochen.

Der durch blofses Einkochen des Saftes erhaltene Rohzucker ist trocken, hellbraun oder braun, von sehr angenehmem, vanilleähnlichen Geschmack, und lässt sich, so wie der Rohrzucker, leicht raffiniren.

Im Durchschnitt geben alle Ahornarten gleichviel Zucker, aber ungleiche Mengen Saft; der Zuckerahorn liefert am wenigsten Saft, aber er ist am zuckerreichsten, so dass er sich zur Zuckergewinnung am besten eignet. Ein Bohrloch am Stamm eines Zuckerahorns gab 14,12 Pfund Saft in derselben Zeit, wo eine gleichweite Oeffnung am Stamm eines *Acer platanoides* 29,1 Pfund lieferte. So lange das Pfund Zucker nicht über einen Gulden im Handel kostet, lässt sich aus den in Deutschland einheimischen Ahornarten der Zucker nicht mit Vortheil gewinnen, da die Kosten des Abdampfens bei *Acer platanoides* und *pseudoplatanus* von 98,9 Pfund Wasser bedeutend höher kommen, als das darin enthaltene eine Pfund Zucker werth ist. Selbst der Zuckergewinnung aus Zuckerahorn stellt sich im Grofsen die unüberwindliche Schwierigkeit entgegen, dass man zu seiner Darstellung nur 14 Tage bis 3 Wochen Zeit hat. Da eine Aufbewahrung des Ahornsaftes seiner leichten Verderbniss wegen nicht möglich ist, so wäre man gezwungen, die Abdampfgefäfse ins Ungeheure zu vermehren, um allen Saft, den man täglich von einigen tausend Bäumen gewinnen könnte, einkochen zu können. Im Kleinen dagegen, wo man keine besonderen Gefäfse anzuschaffen oder Leute darauf zu halten hat, kann man mit Vortheil Zucker aus allen Ahornarten darstellen. Nach allen Erfahrungen leiden die Bäume nicht im geringsten durch das Anbohren und Abzapfen des Saftes, im Fall man nicht zu viel Bohrlöcher an einem Stamm anbringt; 3 Löcher muss man als das Maximum betrachten. Die Löcher werden, sobald der Saft nicht mehr fliefst, durch Einschlagen von Pfropfen von Holz verschlossen.

Akantikon s. Epidot.

Akmit (Achmit). Ein im Kirchspiel Eger in Norwegen vorkommendes, von Ström zuerst beschriebenes Mineral. Hat seinen Namen von ἀκμή, Spitze, wegen der spiefsähnlichen Zuspitzung seiner Kristalle, die immer Zwillingskristalle sind. Seine Kristallform ist der des Augits so gut wie gleich. Er besteht, nach Berzelius, aus 55,25 Kieselerde, 31,25 Eisenoxyd und 10,4 Natron, aufser 1,08 Manganoxydul, 0,72 Kalk

Digitized by Google

und einer sehr geringen Menge Titanoxyd. Seine Formel ist demnach: $2\,(Na\,O\,Si\,O_3) + 2\,(Fe_2\,O_3\,2\,Si\,O_3)$.

Akonitin s. Aconitin.

Akonitsäure s. Aconitsäure.

Alabaster (*Alabastrite. — Albâtre gypseux. — Granular Gypsum*). Der technische Name für den natürlich vorkommenden körnigen Gyps oder schwefelsauren Kalk. Der Alabaster ist das unter den Gypsen, was unter den Kalksteinen der Marmor, und, wie dieser, wird er häufig zu Skulpturarbeiten, besonders denen kleinerer Art, angewandt. Sehr geschätzt zu diesem Behuf ist der feinkörnige, härtere, schneeweifse und durchscheinende Alabaster, welcher zu Volterra bei Florenz gebrochen wird. Schon die Alten machten aus dem Alabaster allerlei kleine Geräthe, z. B. Büchsen, Vasen, Lampen (wie denn ἀλάβαστρος eine Balsambüchse war), und noch gegenwärtig bildet die Verfertigung derselben in Italien einen eigenen Gewerbszweig.

Alabastrites. Ein jetzt nicht mehr übliches Synonym für Alabaster, auch wohl blofs für den dichten Gyps. Aeltere Mineralogen bezeichneten damit einen harten Kalksinter.

Alalit s. Diopsit unter Augit.

Alantin. Name für Inulin; von seinem Vorkommen in der Alantwurzel.

Alantkampher. Eine kristallisirbare, flüchtige Materie in der Alantwurzel. Siehe Helen.

Alaun. Mit diesem Namen bezeichnet man im gewöhnlichen Leben ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Kali (Kalialaun) oder schwefelsaurem Ammoniak (Ammoniakalaun), von welchem in der Färberei und anderen Gewerben Anwendung gemacht wird. Die Form beider Salze ist ein regelmäfsiges Octaëder, sie sind ähnlich zusammengesetzt und lassen sich durch das Auge nicht von einander unterscheiden. In der Nähe von Paris wird vorzugsweise der Ammoniakalaun fabricirt, gewöhnlich kommt bei uns der Kalialaun im Handel vor. In der Chemie nennt man ferner Alaune eine Anzahl von Doppelsalzen, welche mit dem gewöhnlichen Alaun gleiche Form und ähnliche Zusammensetzung gemein haben. So bezeichnet man mit Natronalaun ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsaurem Natron, mit Eisenalaun, Chromalaun Doppelsalze von schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Chromoxydul mit schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak. Die sogenannten Eisenalaune enthalten also, anstatt der Thonerde, Eisenoxyd; sie sind besonders dadurch merkwürdig, das sie nicht, wie die gewöhnlichen Eisenoxydsalze, gelb gefärbt, sondern eben so farblos und durchsichtig sind, wie der Thonerdealaun. Ueber die Ursache der gleichen Form siehe den Artikel Isomorphie.

Man unterscheidet im Handel und in seiner Anwendung den gewöhnlichen Alaun vom römischen Alaun. Die Abwesenheit von Eisenoxydul oder Oxyd giebt letzterem Vorzüge in der Schönfärberei. Die Baumwolle nimmt in Eisensalzen eine äufserst schwer zerstörbare, aber schmutzige Rostfarbe an, und jede delikate Farbe würde darunter

Digitized by Google

leiden, wenn man sich eines eisenhaltigen Alauns als Beizmittel bedienen würde. Den Eisengehalt des Alauns entdeckt man durch eine Auflösung von Blutlaugensalz, von der man einen Tropfen der Alaunlösung, die man prüfen will, zusetzt. Bei dem deutschen Alaun entsteht sogleich oder nach einigen Minuten eine blaue Färbung, bei dem römischen erst nach 2 — 3 Stunden, und bei dem gereinigten ist nach 12 Stunden noch kein blauer Niederschlag bemerkbar.

Der Eisengehalt des gewöhnlichen Alauns lässt sich durch zweimaliges Umkristallisiren aufs vollkommenste entfernen. Am besten löst man den Alaun, den man reinigen will, in einem irdenen Geschirr in kochendem Wasser bis zur Sättigung auf, und lässt die Auflösung in einem hölzernen Gefäfs unter öfterem Umrühren erkalten. Die niedergefallenen kleinen Kristalle werden, nachdem die darüberstehende Flüssigkeit abgegossen ist, mit wenig reinem Wasser mehrmals abgewaschen und zum zweiten Mal umkristallisirt. Meistens hat der geringe Eisengehalt, welcher nach der ersten Kristallisation noch in den Kristallen zurückbleibt, für die gewöhnlichen Anwendungen in der Färberei keinen Nachtheil mehr. Im Grofsen geschieht die Auflösung des Alauns in Gefäfsen von Holz oder Blei, in welche man Wasserdämpfe leitet. — Der römische Alaun hat meistens ein bestäubtes, abgeriebenes Ansehen; er kommt gewöhnlich in kleinen Kristallen vor, und ist zuweilen röthlich von einer beigemischten oder anhängenden eisenoxydhaltigen Erde. Alle Alaunsorten, welche aus Italien in den Handel gebracht werden, werden mit dem Namen römischer Alaun bezeichnet; unter diesen findet man, obwohl höchst selten, eine Sorte, welche nicht, wie gewöhnlich, in kleinen, ziemlich regelmäfsigen Octaëdern, sondern in Würfeln kristallisirt ist; meistens findet man unter grofsen Mengen octaëdrischen Alauns kleine Quantitäten von diesem kubischen. Die äufsere Beschaffenheit des römischen Alauns beweist, dass er nicht durch Abkühlung, sondern durch langsame Verdunstung in der Wärme in einer durch einen Schlamm getrübten Flüssigkeit kristallisirt ist; die Kristalle sind klein, nicht zusammenhängend, häufig sehr scharf ausgebildet und von dem nur unvollkommen durchs Waschen entfernten Schlamm bedeckt; man findet übrigens auch römischen Alaun in gröfsern Stücken, die ein mattes, abgeriebenes Ansehen besitzen; sie sind undurchsichtig weifs und zeigen eine fasrige Structur; in kaltem Wasser aufgelöst und an der Luft verdunstet, giebt auch diese Sorte octaëdrische Kristalle.

In Deutschland scheint der kubische Alaun nur äufserst selten vorzukommen, wenigstens ist es unseren Bemühungen nicht gelungen, auch in den gröfsten Handelsstädten diese Sorte aufzufinden.

Wenn man, nach D'Arcet, kubischen römischen Alaun im Wasser auflöst, dessen Temperatur nicht höher als 36 bis 40° ist, und die gesättigte Auflösung erkalten lässt, so erhält man wieder kubische Kristalle; erhitzt man aber die Auflösung bis über diese Temperatur, so wird sie trübe, es schlägt sich basisches schwefelsaures Thonerdekali nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt nun octaëdrische Kristalle. Andere Chemiker haben bei Auflösung des römischen Alauns in der Wärme (bei 36°) und Abkühlen immer octaëdrische Kristalle erhalten, und nur beim Verdunsten an der Luft ohne Anwendung von Wärme zeigten sich Würfel.

Man kann umgekehrt den gewöhnlichen octaëdrischen Alaun in Würfelform erhalten, wenn man seine Auflösung kalt mit Thonerde

Digitized by Google

hydrat digerirt, oder so lange mit kohlensaurem Kali oder Natron versetzt, bis ein bleibender Niederschlag sich zu bilden anfängt, und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lässt. Siehe den Artikel Alaun, neutraler.

Man bedient sich in China des Alauns, um das durch einen feinen Thonschlamm getrübte Wasser des gelben Flusses augenblicklich klar zu machen, indem man eine kleine Quantität, fein gepulvert, mit dem Wasser mischt. Diese Anwendung hat auch in Europa Nachahmung gefunden. Sehr häufig ist es der Fall, dass bei starkem Regen das Fluss- und Brunnenwasser durch Beimischung eines feinen Thons getrübt wird, und selbst nach tagelangem Stehen nicht klar werden will. In diesem Fall sieht man augenblicklich die trübende Substanz in grofsen Flocken gerinnen und sich abscheiden, sobald man $^1/_{10000}$ oder noch weniger gepulverten Alaun hineinwirft. Es ist das gewöhnliche Hülfsmittel der Pariser Wäscherinnen, um das nach Regen trübe gewordene Seinewasser zu klären. Der zugesetzte Alaun scheint sich mit dem Niederschlag zu verbinden und mit niederzufallen.

Der Alaun besitzt ferner die Eigenschaft, schlechtes Weizenmehl in der Art zu verbessern, dass das daraus gebackene Brot lockerer, weifser und weniger leicht teigig wird. Betrügerische Bäcker setzen dem Teig von schlechtem Mehl $^1/_{500}$ bis $^1/_{300}$ vom Gewichte des Mehls Alaun zu, und haben einen gröfseren Gewinn, insofern dem Teig mehr Wasser zugesetzt werden kann, wodurch in demselben Verhältniss das Gewicht des Brotes vermehrt wird.

Da der Alaun in kleinen Gaben keine nachtheiligen Wirkungen auf den Organismus äufsert, so liefse sich von dieser Eigenschaft unter manchen Umständen eine vortheilhafte Anwendung machen. Man kann den Alaun in dem Brote leicht entdecken, wenn man es vollkommen einäschert und die Asche auf Thonerde prüft. Mit Salzsäure behandelt, löst sich die Thonerde auf, und kann nun durch ihr Verhalten zum Kalihydrat leicht erkannt werden. Setzt man der Auflösung ätzende Kalilösung zu, so entsteht eine weifse Trübung, die durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder verschwindet. Die wichtigste Anwendung des Alauns ist die zur essigsauren Thonerdebeize in der Färberei. Ueber die Zusammensetzung des Alauns siehe Thonerdedoppelsalze.

Eine kochend gesättigte Auflösung von 2 Th. Salpeter, 1 Th. Kochsalz und 1 Th. Alaun wird von den Goldarbeitern benutzt, um die Oberflächen von Geräthschaften aus Gold feiner zu machen und Farben zu geben. Diese Flüssigkeit besitzt nämlich die Eigenschaft, Kupfer, Silber und Gold, die beiden ersteren vorzugsweise, aufzulösen. Der Alaun zerlegt für sich allein weder Kochsalz noch Salpeter, sind beide Salze aber zusammen mit Alaun in kochender Auflösung, so entwickelt sich Chlor und salpetrige Säure; es entsteht Kupferchlorid und Silberchlorid (Chlorsilber), welche beide von heifser Kochsalzlösung aufgenommen werden.

Alaun, gebrannter. Von seinem Kristallwasser durch Schmelzen befreiten Alaun nennt man in der Pharmacie gebrannten Alaun (*Alumen ustum*). Man muss bei dieser Operation Gefäfse von Eisen vermeiden; am besten ist ein irdenes Geschirr, welches wenigstens 20mal gröfser seyn muss, als der Raum, den der Alaun einnimmt, indem er

Digitized by Google

sich in der Wärme aufserordentlich aufbläht. Der gebrannte Alaun stellt eine poröse, weifse, schwammige Masse dar; er besitzt die Eigenthümlichkeit, dass er im Wasser, obgleich sonst keine andere Veränderung damit vorgegangen ist, als dass er sein Kristallwasser verloren hat, bei der ersten Einwirkung desselben so gut wie unauflöslich ist; erst nach längerer Berührung erhält er seine frühere Auflöslichkeit, und damit alle seine übrigen Eigenschaften wieder. Der gebrannte Alaun wird in der Medicin als schwaches Aetzmittel angewendet.

Alaun, neutraler. Mit diesem Namen bezeichnet man in der Färberei eine Auflösung von gewöhnlichem Alaun, der man so lange kohlensaures Kali, oder ein anderes Alkali, in kleinen Portionen zugesetzt hat, bis das niederfallende basisch schwefelsaure Thonerdehydrat sich nicht wieder auflöst; es entsteht hierbei eine basische Verbindung von Schwefelsäure, Thonerde und Kali, welche kalt in der Auflösung bleibt, aber durch Temperaturwechsel, durch Erwärmung, durch Frost etc. zerlegt wird in Alaun und in $\frac{1}{3}$ schwefelsaures Thonerdekali, was in Gestalt eines gallertartigen weifsen Pulvers unlöslich zu Boden fällt. Wenn man diese Flüssigkeit an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen lässt, so bilden sich Kristalle von kubischem Alaun, welche mit ebenfalls niederfallender basisch schwefelsaurer Thonerde umgeben sind; zuletzt wird die Flüssigkeit beim Abdampfen dick, wie Brei, indem sie unter Fällung des nämlichen basischen Salzes gerinnt. Die Auflösung des kubischen Alauns, d. h. dieser Kristalle, reagirt sauer und besitzt alle Eigenschaften einer gewöhnlichen Alaunlösung; sie darf also nicht mit der oben beschriebenen mit Kali abgestumpften Lösung verwechselt werden.

Wenn man die Alaunlösung, anstatt mit Kali oder Natron abzustumpfen, mit Thonerdehydrat kalt digerirt, so löst sich eine beträchtliche Menge davon auf, man erhält eine an Thonerde reichere Lösung, die sich genau verhält wie die vorher beschriebene. Diese Flüssigkeit kann die sogenannte Alaunbeize (s. d. Art.) in vielen Fällen ersetzen. Durch verhältnissmäfsigen Zusatz von Alaun lässt es sich einrichten, dass die Fällung des basischen gallertartigen Thonerdesalzes bei einer bestimmten Temperatur vor sich geht; je mehr Alaun zugesetzt wird, desto später tritt beim Erhitzen Trübung und Zersetzung ein. Die Verdünnung hat auf diese Erscheinung übrigens ebenfalls Einfluss.

Alaun, unlöslicher. Ein weifses, im Wasser unlösliches basisches Salz, das man als eine Verbindung von 1 At. Alaun mit 2 At. Thonerdehydrat betrachten kann. Durch schwaches Glühen wird es zerlegt unter Entweichung von Hydratwasser, und giebt nun bei anhaltender Digestion mit Wasser an dieses Alaun ab. Es entsteht, wenn eine Alaunlösung mit Thonerdehydrat gekocht wird, wobei letzteres seine gallertartige Beschaffenheit verliert, oder wenn man Alaunlösung mit Thonerdehydrat kalt sättigt und diese Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, wobei sie sich trübt und das basische Salz fallen lässt. Durch unvollkommene Zersetzung von Alaun mit kohlensauren Alkalien und Kochen wird es ebenfalls erzeugt. Ueber seine Zusammensetzung siehe Thonerdedoppelsalze.

Alaunbeize. (Rothbeize.) In der Färberei nennt man Alaunbeize ein Gemenge von essigsaurer Thonerde, essigsaurem Kali mit Alaun, welches durch unvollkommene Zersetzung einer Auflösung von gewöhnlichem Alaun vermittelst Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd) dargestellt

Digitized by Google

wird. Zur Bereitung derselben wird der Alaun in heifsem Wasser aufgelöst; man lässt die Auflösung etwas abkühlen und setzt den abgewogenen Bleizucker unter beständigem Umrühren zu; es entsteht ein dicker Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, den man absetzen lässt. Die über dem schwefelsauren Bleioxyd stehende Flüssigkeit ist die sogenannte Alaunbeize. Ihre auffallendste Eigenschaft besteht darin, dass sie sich bei Erhöhung der Temperatur trübt und einen gallertartigen Niederschlag fallen lässt, welcher sich beim Erkalten wieder auflöst. Ihre Anwendung in der Färberei beruht hauptsächlich auf der Leichtigkeit, mit welcher diese Flüssigkeit Thonerdehydrat oder ein an diesem Hydrat reiches basisches Salz an Zeuge oder an Farbestoffe abgiebt. Bei der Darstellung dieser Verbindung hat man das Verhalten mancher Thonerdesalze gegen Salze mit alkalischer Basis zu berücksichtigen. Wenn man nämlich Alaun mit so viel essigsaurem Bleioxyd oder essigsaurem Baryt vermischt, dass alle Schwefelsäure, verbunden mit Bleioxyd oder Baryt, vollkommen abgeschieden ist (z. B. 100 Alaun mit 160 Bleizucker), so besitzt die rückständige Flüssigkeit, welche essigsaure Thonerde und essigsaures Kali enthält, durchaus nicht die Eigenschaft, sich beim Erwärmen zu trüben; eben so wenig gehört sie der reinen essigsauren Thonerde an. Wenn man aber dieses letztere Salz mit etwas Alaun oder schwefelsaurem Kali versetzt, so entsteht beim Erwärmen augenblicklich ein Niederschlag, welcher Thonerde, Schwefelsäure und Kali enthält. Der Niederschlag aus der gewöhnlichen Alaunbeize, welche unter allen Umständen überschüssigen Alaun oder, wenn man will, schwefelsaures Kali enthält, ist von derselben Beschaffenheit. Köchlin hat darin auf 3 At. Schwefelsäure 8 At. Thonerdehydrat gefunden; jedenfalls enthält er mehr Thonerdehydrat, wie der sogenannte unlösliche Alaun, und noch gewisse Mengen von Kali. Lässt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich durchs Kochen gebildet hat, erkalten, so löst er sich wieder auf. Wird er hingegen abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen, so ist er nachher in Essigsäure nur theilweise auflöslich; von Alaunlösung und verdünnter Salzsäure wird er hingegen bei Digestionen leicht aufgenommen; wird die Auflösung in Salzsäure abgedampft, so erhält man daraus Kristalle von Alaun: ein Beweis, dass er Kali enthält.

Es scheint demnach die Neigung der Thonerde, mit Kali und Schwefelsäure ein basisches Doppelsalz zu bilden, die Ursache dieser Zersetzung zu seyn. Wird eine mit Thonerdehydrat gesättigte Alaunlösung zum Kochen erhitzt, so zerlegt sie sich in Alaun, welcher gelöst bleibt, und in unlöslichen Alaun (ein basisches Doppelsalz; siehe d. Art.), welcher als weifser Niederschlag zu Boden fällt. Da nun der Niederschlag aus der Alaunbeize eine überbasische Verbindung ist, so muss eine entsprechende saure in der Auflösung bleiben. Es ist möglich, dass essigsaure Thonerde und schwefelsaures Kali in der Wärme sich zerlegen in ein überbasisches schwefelsaures Thonerdekali und in neutrales (Alaun). Ein Verhältniss von 120 Bleizucker auf 100 Alaun giebt eine Beize, worin die schwefelsaure Thonerde in essigsaure verwandelt, und alles schwefelsaure Kali unzersetzt vorhanden ist.

Die gewöhnliche Alaunbeize zerlegt sich beim langen Aufbewahren, gleichgültig, ob die Flüssigkeit concentrirt oder verdünnt ist; es schlägt sich in diesem Fall das erwähnte basische Salz nieder. Diese Zersetzung liefse sich vollkommen vermeiden, wenn man die Beize erst vor ihrem

Digitized by Google

Verbrauch aus bestimmten Quantitäten völlig zersetzten Alauns mit reiner Alaunlösung mischen würde. Eine gewöhnliche Beize wird z. B. durch Zersetzung von gleichen Theilen Alaun und Bleizucker dargestellt. 100 Alaun bedürfen aber 160 Bleizucker zur vollständigen Zersetzung; es ist mithin klar, dass in dieser Beize 38 Alaun unzersetzt vorhanden sind. Wenn man demnach 100 Bleizucker auf 62 (genau 62,48) Alaun mischt, so erhält man eine Flüssigkeit, die aufser etwas schwefelsaurem Blei, was in essigsauren Salzen nicht unlöslich ist, keine Schwefelsäure mehr enthält, und die sich unverändert aufbewahren lässt. Durch Mischung dieser Auflösung mit mehr oder weniger Alaunlösung lassen sich Beizen in allen möglichen Verhältnissen darstellen, und da essigsaures Kali und Alaun sich gegenseitig in schwefelsaures Kali und essigsaure Thonerde zerlegen, so muss die Mischung durchaus die nämlichen Verbindungen enthalten, die durch directe, aber nur theilweise Zersetzung von Alaun und Bleizucker gebildet werden. Anstatt des essigsauren Bleioxyds zur Zerlegung des Alauns, hat man die Anwendung von andern essigsauren Salzen, vorzüglich des essigsauren Kalks, vortheilhaft gefunden; essigsaures Kali und essigsaures Natron lassen sich ebenfalls benutzen; bei der Anwendung der beiden letzteren bleibt in der Beize alle Schwefelsäure des Alauns als schwefelsaures Kali oder Natron aufgelöst.

Es ist auffallend, dass das essigsaure Bleioxyd nicht schon längst durch essigsauren Baryt verdrängt worden ist, welcher sich nicht allein wohlfeiler wie das Bleisalz, sondern auch wohlfeiler als essigsaures Natron darstellen lässt. Den Centner Schwerspath kann man zu einem halben Gulden an den Stellen, wo er bricht (Bergstrafse, Oberhessen, Biedenkopf), leicht erhalten; an denselben Orten liefse sich seine Verwandlung in Schwefelbaryum leicht und mit wenig Unkosten bewerkstelligen, und dieses Schwefelbaryum würde in Holzessigfabriken ohne Weiteres zur Darstellung von essigsaurem Baryt benutzt werden können.

Die einzige Unbequemlichkeit bei Anwendung des essigsauren Baryts liegt in der Langsamkeit, mit welcher der durch Zersetzung mit Alaun gebildete schwefelsaure Baryt zu Boden fällt.

Um eine Alaunbeize zu erhalten, welche sich noch leichter wie die eben beschriebene zerlegt, hat man es für zweckmäfsig gefunden, die Alaunauflösung vor der Mischung mit Bleizucker durch Zusatz von kohlensaurem Natron oder Kalk theilweise in sogenannten neutralen neutralisirten Alaun zu verwandeln. In dieser Auflösung (siehe Alaun, neutraler) hat man eine basische Verbindung von Thonerdekali und Schwefelsäure, welche durch noch unzerlegten Alaun aufgelöst erhalten wird. Durch wechselseitige Zersetzung dieser Flüssigkeit mit Bleizucker entsteht eine entsprechende Menge eines ähnlich zusammengesetzten essigsauren Salzes, welche durch Erwärmen ohne Gegenwart von Alaun sich nicht zerlegt. Die gewöhnlichen Vorschriften zeigen, dass diese basische Alaunbeize nichts anderes ist, als ein Gemenge der gewöhnlichen Beize mit neutralisirter Alaunlösung. Auf 100 Th. Alaun nimmt man im höchsten Fall 100 Bleizucker und 10 kristallisirtes kohlensaures Natron. In dieser Flüssigkeit finden sich noch 27 Th. unzersetzten Alauns; sie dient vorzüglich als Beizmittel in Baumwollendruckereien.

Man hat zum Kattundruck eine Auflösung des unlöslichen Alauns (s. d. Art.) in concentrirter Essigsäure, anstatt der letzteren, als Beizmittel vorgeschlagen; allein dieses basische Salz löst sich nicht in

Digitized by Google

Essigsäure auf. Ueber das Verhalten der essigsauren Thonerde gegen andere Salze s. Essigsaure Thonerde; es bedarf, um ganz im Klaren zu seyn, noch weiterer Versuche.

Alaunerde, künstliche, s. Thonerde.

Alaunerde, natürliche (*Argilla pura. — Argile native*). Rein kommt die Alaunerde (oder, wie sie jetzt allgemein genannt wird, Thonerde) in der Natur nur als Sapphir (Korund) vor, und chemisch verbunden mit Wasser, als Hydrat, findet sie sich nur im Diaspor ($Al_2O_3 + H_2O$) und Gibosit ($Al_2O_3 + 3H_2O$). Die mit dem Namen: natürliche Alaunerde belegten erdigen Minerale sind keine reine Alaunerde (Thonerde), sondern verschiedene Gemische und Gemenge. Die Halle'sche Alaunerde z. B. ist eine wasserhaltige, basisch schwefelsaure Thonerde, und führt auch jetzt den Namen Aluminit. (S. diesen.)

Gegenwärtig versteht man unter Alaunerde (Alaunerz, wohl auch erdigem Alaunschiefer, *Aluminite bitumineux*, *Alum-Earth*) eine schwarzbraune, erdige, im Grofsen etwas schiefrige Masse, eine mit Thonerde und Schwefelkies durchdrungene, veränderte Braunkohle, die zur Gewinnung von Alaun benutzt wird. Sie findet sich unter anderen zu Freienwalde in der Mittelmark, wo sie ein mächtiges Lager bildet, zu Schwemmsal bei Düben und zu Muskau in der Lausitz, an welchen Orten auch Alaunwerke darauf errichtet sind. Aus 1000 Theilen der Freienwalder Alaunerde bekam Klaproth: Alaunerde 160,0, Kieselerde 400,0, Kohle 196,5, Schwefel 20,3, Eisenoxydul (gemengt mit Manganoxydul) 64,0, Eisenvitriol 18,0, Gyps 15,0, Talkerde 2,5, schwefelsaures Kali 15,0, salzsaures Kali 5,0, Wasser 107,5 (Summa 1012). Klaproth konnte selbst mit bewaffnetem Auge keinen Schwefelkies darin finden, und hält den Schwefel für an Kohle gebunden. Dessungeachtet leidet es keinen Zweifel, dass Schwefeleisen darin enthalten ist, denn in charakteristischen Stücken dieser Alaunerde ist es deutlich erkennbar, und überdies weifs man, dass sehr fein zertheilter Schwefelkies nicht glänzt. Die Alaunerde enthält den Alaun nicht fertig gebildet, wenigstens nur in sehr kleiner Menge. Was man zunächst durch den hüttenmännischen Process daraus gewinnt, ist eine mit schwefelsaurem Eisenoxyd verunreinigte schwefelsaure Thonerde in aufgelöster Form, der man ein Kalisalz zusetzen muss, um sie in Alaun zu verwandeln.

Alaunfabrikation. Der wichtigste Bestandtheil der im Handel vorkommenden Alaunsorten ist die schwefelsaure Thonerde; auf ihrer Unentbehrlichkeit in der Färberei, wo sie als Mittel dient, um die Farben auf Zeugen dauerhaft zu machen, beruht die Fabrikation des Alauns. Es würde mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft seyn, ein eben so reines und so wohlfeiles Thonerdesalz, wie der Alaun, hervorzubringen, wenn die schwefelsaure Thonerde keine Verbindungen einzugehen vermöchte, wodurch zu gleicher Zeit ihre Darstellung und Scheidung von anderen Materien bewerkstelligt werden kann.

Schwefelsaure Thonerde ist ein sehr lösliches, kaum kristallisirbares Salz; der Alaun hingegen ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem sehr leicht löslich, mithin sehr leicht kristallisirbar, und durch diese Eigenschaft leicht von anderen Salzen zu trennen. Setzt man einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurer Thonerde eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, Ammoniak, oder überhaupt ein Kali- oder Ammo-

Digitized by Google

niaksalz zu, so sieht man augenblicklich in der Flüssigkeit einen weifsen, häufigen körnigen kristallinischen Niederschlag entstehen (Alaunmehl). Wenn nun die Auflösung gleichzeitig Eisen, Magnesia oder andere Metallsalze enthält, so bleiben diese aufgelöst zurück, und die niedergefallenen kleinen Kristalle von Alaun enthalten keine Spur davon in chemischer Verbindung.

Die Fabrikation des Alauns zerfällt nun: 1) in die Darstellung der schwefelsauren Thonerde; 2) in Verwandlung der schwefelsauren Thonerde in Alaunmehl; 3) in die Kristallisation des Alaunmehls. In England und Deutschland kommt die schwefelsaure Thonerde nur höchst selten in der Natur vor; sie muss deshalb in diesen Ländern künstlich erzeugt werden. Dasselbe geschieht in Frankreich, obwohl sich in der Auvergne Lager von Alaunstein finden, die aber nicht benutzt werden, weil sich die Localität zu seiner Ausbeutung nicht eignet.

Im Allgemeinen wird die zur Alaunfabrikation verwendete schwefelsaure Thonerde, durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Thonerde oder auf thonerdehaltige Mineralien, bei Gegenwart von Luft und Wasser, dargestellt; schwefligsaure Thonerde verwandelt sich nämlich unter diesen Umständen in schwefelsaures Salz. In Linz am Rhein wird auf diesem Wege in der That Alaun dargestellt. Schweflige Säure, welche durch Rösten von Schwefelzink erzeugt wird, bringt man dorten gleichzeitig mit grobzerschlagenem Kupferschiefer und Wasserdämpfen in Berührung. Alle in dieser Säure auflöslichen Bestandtheile dieses Thonschiefers lösen sich auf, verwandlen sich an der Luft in schwefelsaure Salze, und nach Abscheidung des schwefelsauren Kupferoxyds und des Eisenvitriols bleibt in der Mutterlauge schwefelsaure Thonerde, welche auf Alaun benutzt wird. Der Kupferschiefer liegt auf einem Rost von Holz, welcher von Basaltstücken getragen wird. Man sieht hier nach und nach die dicksten Basaltsäulen durch die Einwirkung der schwefligen Säure ihren Zusammenhang verlieren und verschwinden, indem die Thonerde und das Kali des Basalts nach und nach von der schwefligen Säure aufgelöst und in Alaun verwandelt wird. In der Nähe von Vulkanen in der Gegend von Neapel, z. B. am Cap Miseno und in Solfatara, wird Alaun ganz auf die nämliche Weise von der Natur gebildet. Der Boden besteht in diesen Gegenden aus verwitterter Lava, welche reich an Thonerde und kalihaltig ist. Durch Einwirkung von schwefliger Säure, dem nie fehlenden Product der Vulkane, auf diese Lava, entsteht nach und nach Alaun, welcher als häufige Efflorescenz den Boden bedeckt.

Die Entstehung der schwefelsauren Thonerde beim Rösten, Verbrennen von Braun- oder Steinkohle, welche Schwefeleisen und Thonerde enthält, beruht auf demselben Princip; an sehr vielen Orten werden diese Substanzen zur Fabrikation des Alauns benutzt; man schichtet sie in länglichen Haufen und zündet sie für sich oder geschichtet mit Reisholz an. Durch die Verbrennung des Schwefeleisens entsteht schwefelsaures Eisenoxydul und schweflige Säure, von der sich ein Theil mit der Thonerde der Asche verbindet und nach und nach in schwefelsaure Thonerde übergeht. Man sucht eine lebhafte Verbrennung dieser Haufen oder eine zu grofse Erhöhung der Temperatur so gut als möglich zu vermeiden, indem die gebildete schwefligsaure oder schwefelsaure Thonerde bei der Rothglühhitze wieder zersetzt werden würde.

Man gewinnt ferner schwefelsaure Thonerde aus einem Mineral, wel-

Digitized by Google

ches in der Mineralogie mit Alaunerde bezeichnet wird; es enthält Schwefel, von dem ein Theil an Eisen gebunden ist, ferner schon fertig gebildete schwefelsaure Salze, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaure Thonerde, Kalk und Kali, aufserdem Bitumen, und ist reich an Thonerde. Wenn dieses Mineral der Luft lange Zeit ausgesetzt wird, so wittert auf der Oberfläche Alaun in feinen, wolligen Vegetationen aus; man findet auch zuweilen im Innern der Masse Stücke von kristallisirtem Alaun mit faseriger Textur (Federalaun). An manchen Orten wird die Alaunerde an der Luft gelinde geglüht (geröstet); sie enthält in diesem Fall entweder brennbare Substanz genug, um angezündet fortzubrennen, oder sie muss mit Reisholz geschichtet werden, und in Freienwalde reicht das bloſse Aussetzen der Alaunerde an die Luft, häufiges Umschaufeln, Befeuchten etc. hin, um die vollkommene Verwitterung herbeizuführen.

Durch Auslaugen des gerösteten, verbrannten Alaunschiefers, der Braunkohlen- und Steinkohlenasche, der gerösteten oder verwitterten Alaunerde erhält man nun eine Auflösung, in welcher schwefelsaure Thonerde und schwefelsaures Eisenoxydul die Hauptbestandtheile sind. Wenn Holz zum Rösten des Minerals angewendet wird, so enthält die Lauge eine gewisse Portion Kalialaun; die Steinkohlen und Braunkohlen enthalten bemerkbare Mengen von Stickstoff, es entsteht bei ihrer Verbrennung etwas Ammoniak, und es bildet sich in Folge dessen eine Partei Ammoniakalaun; sie enthält ferner schwefelsaures Eisenoxyd. Die Lauge, die man aus der verwitterten Alaunerde erhält, enthält überdies schwefelsaure Magnesia und etwas Gyps. Meistens ist die Menge des schwefelsauren Eisenoxyduls in der Lauge eben so beträchtlich, als die Quantität der vorhandenen schwefelsauren Thonerde, und die Gewinnung dieses Vitriols ist mit der des Alauns verbunden.

Die Scheidung beider geschieht durch Kristallisation; der Eisenvitriol kristallisirt sehr leicht, und die schwefelsaure Thonerde bleibt in der Mutterlauge vollständig zurück. Die obenerwähnten Materialien, welche Eisenvitriol und schwefelsaure Thonerde enthalten, werden ausgelaugt, die Lauge anfänglich durch Aufgieſsen auf frisches Erz, und zuletzt durch Abdampfen concentrirt Das Abdampfen geschieht meistens in groſsen, flachen Pfannen von Blei oder Mauerwerk, in welchen die Flüssigkeit durch Röhren von Eisen, die mit Bleiplatten umgeben sind, oder dadurch erhitzt wird, dass man das Feuer über ihre Oberfläche hinstreichen lässt, und sobald sie auf 36 — 40° Baumé abgedampft, so lässt man sie in Kristallisirbehälter ab, in welchen der Eisenvitriol nach 2 — 3 Tagen vollständig kristallisirt. Die Mutterlauge enthält nun noch alle schwefelsaure Thonerde, sie ist aufserdem mit schwefelsaurem Eisenoxydul gesättigt. Durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder schwefelsaurem Ammoniak, oder beiden zusammen, wird nun die schwefelsaure Thonerde in dieser Lauge in Alaun verwandelt.

Das schwefelsaure Ammoniak und das schwefelsaure Kali wird im Wasser bis zur Sättigung aufgelöst und damit vermischt. Da das hierdurch entstehende Doppelsalz eine bei weitem gröſsere Quantität Wasser bedarf, um in Auflösung zu bleiben, als vorhanden ist, so entsteht nach einigen Augenblicken ein sehr häufiger kristallinischer Niederschlag von Alaunmehl, so dass die ganze Flüssigkeit zu gerinnen scheint. Die Auflösung des schwefelsauren Kali's geschieht, seiner Schwerauflöslichkeit wegen, in kochendem Wasser; überhaupt mischt man beide Auflösungen

Digitized by Google

so concentrirt als möglich, um nicht zu grofsem Verlust an Alaun ausgesetzt zu seyn.

In den meisten Fabriken wird die Menge des zur vollständigen Fällung oder Verwandlung in Alaun nöthigen schwefelsauren Kali's annäherungsweise vorherbestimmt. Man verschafft sich eine bei 15° C. vollständig gesättigte Auflösung von reinem schwefelsauren Ammoniak in Wasser, bringt sie in ein graduirtes Tropfglas und setzt diese Flüssigkeit einer abgemessenen oder abgewogenen Menge der Lauge von schwefelsaurer Thonerde, die in Alaun verwandelt werden soll, so lange in kleinen Portionen zu, bis kein Alaunmehl mehr gefällt wird. Stets geschieht diese Probe in einem graduirten Cylinderglase, in welchem man die Höhe des entstandenen Niederschlags von Alaunmehl messen und beobachten kann. So oft von dem schwefelsauren Ammoniak zugesetzt wird, rührt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlag auf, und sieht nun, wenn er sich wieder gesetzt hat, ob sein Volumen sich vermehrt hat oder nicht; im letzteren Falle ist die Probe beendigt. Auf 2 Gewichtstheile der verbrauchten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak rechnet man 3 Gewichtstheile einer kochenden Auflösung von schwefelsaurem Kali. Der Bequemlichkeit wegen verwandelt man die Gewichte der Auflösungen in Maafstheile, was leicht geschieht, indem man das Gewicht eines bestimmten Maafses der Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak ausmittelt, und mit dem Gewicht eines gleichen Maafses der kochenden Auflösung von schwefelsaurem Kali vergleicht. Der Unterschied ist übrigens nicht grofs, wenn man, anstatt der Gewichtstheile, geradezu Raumtheile derselben nimmt. Man hat z. B., um 100 Maafs der Lauge vollständig zu fällen, 60 Maafs schwefelsaure Ammoniaklösung verbraucht; in diesem Fall würden also 100 Th. Lauge mit 90 Th. der kochenden Auflösung von schwefelsaurem Kali zur vollständigen Fällung erforderlich seyn; 100 Th. schwefelsaures Kali liefern der Rechnung nach 543 Th. Alaun. Bedient man sich anstatt des neutralen schwefelsauren Kali's des sauren Salzes, welches als Nebenproduct in der Salpetersäurefabrikation abfällt, so müssen diese Verhältnisse geändert werden. Auf 1 Th. der gesättigten kalten Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak rechnet man 1 Th. der kochend gesättigten Auflösung des sauren schwefelsauren Kali's. Auf 100 Th. Rückstand der Scheidewasserbrennereien (saures schwefelsaures Kali) kann man 389 Th. kristallisirten Alaun erhalten. An manchen Orten bedient man sich, anstatt des schwefelsauren Kali's, des Chlorkaliums, und zwar des sogenannten Seifensiederflusses; dies geschieht aber nur zur Fällung solcher Alaunlaugen, welche grofse Mengen von Eisensalzen enthalten. Wenn man eine concentrirte Auflösung von reiner schwefelsaurer Thonerde mit aufgelöstem Chlorkalium (salzsaurem Kali) vermischt, so entsteht binnen ganz kurzer Zeit ein Niederschlag von Alaunmehl, und seine Bildung setzt voraus, dass ein Theil des Chlorkaliums in schwefelsaures Kali verwandelt worden ist. Daraus folgt nun auf der andern Seite, dass eine entsprechende Menge Thonerde sich mit Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) verbunden hat. Dies ist nun offenbar ein Nachtheil für den Alaunfabrikanten, indem er hier auf der einen Seite wieder verliert, was er auf der andern gewinnt.

Enthält hingegen die Lauge neben schwefelsaurer Thonerde eine beträchtliche Menge schwefelsaures Eisenoxydul und Oxyd, so entsteht beim Zusatz von Chlorkalium Alaun und Chloreisen, was in der Mutterlauge bleibt.

Digitized by Google

Es ist hier im Besonderen zu bemerken, dass die concentrirte (auf 36° Baumé abgedampfte) Rohlauge, wenn sie ganz mit schwefelsaurem Eisenoxydul gesättigt ist, dennoch nicht genug davon enthält, um alles Chlorkalium, was zur Fällung dieser Rohlauge erforderlich ist, in schwefelsaures Kali zu verwandeln.

Es ist unter allen Umständen vortheilhaft, im Fall die Rohlaugen Eisensalze enthalten, eine gewisse Quantität Chlorkalium, ¼ bis ⅛ (Seifensiederfluss), dem schwefelsauren Kali beizumischen; denn nicht allein liegt der Vortheil darin, dass es das wohlfeilste Kalisalz ist, sondern wenn die Laugen schwefelsaures Eisenoxyd enthalten, so verhindert es die Bildung des basisch schwefelsauren Eisenoxydkali's, welches als schwerlösliches gelbes Pulver mit dem Alaunmehl gleichzeitig zu Boden fällt. Wie viel Chlorkalium überhaupt mit Vortheil zugesetzt werden kann, muss nach der Beschaffenheit der Rohlaugen durch Versuche ausgemittelt werden. Man hat es ferner vortheilhaft gefunden, das saure schwefelsaure Kali (Rückstand der Salpetersäurefabriken) in der kochenden Auflösung vor der Vermischung mit einer concentrirten Aschenlauge theilweise zu sättigen. Aschenlauge selbst oder Pottasche wird nie zur Alaunfabrikation angewandt, weil sich durch Zersetzung von einem Theil der schwefelsauren Thonerde basisch schwefelsaures Thonerdekali bildet, das entweder niederfällt, oder in der concentrirten Mutterlauge gelöst bleibt. Die Bildung dieses basischen Salzes zieht einen grofsen Verlust an Alaun nach sich, sie kann aber nicht vermieden werden, wenn die Alaunlauge (Rohlauge) in eisernen Gefäfsen abgedampft wird; in diesem Fall löst sich eine Portion Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, es entsteht schwefelsaures Eisenoxydul, und auf der andern Seite basisch schwefelsaure Thonerde, welche aber meistens erst dann niederfällt, wenn die Lauge mit dem Kalisalz vermischt wird. Das abgeschiedene basisch schwefelsaure Thonerdekali ist ein weifser, häufig faserig kristallinischer Niederschlag, welcher im Wasser ganz unlöslich ist, und nach dem Trocknen ein seidenartiges Ansehen besitzt. Nur in concentrirter Alaunlösung ist er kalt auflöslich, wird aber durch Erhitzen, besonders wenn die Auflösung verdünnt ist, leicht gefällt. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der Rohlauge kann seine Abscheidung vermieden, und zur Alaunbildung benutzt werden. Wie die Schwefelsäure hier wirkt, wird man sich leicht erklären, wenn man erwägt, dass dieses basische Salz sich von dem Alaun nur durch seinen geringen Gehalt an Schwefelsäure und schwefelsaurem Kali unterscheidet.

Ganz besonders zweckmäfsig ist, wenn man die Bildung dieses basischen Salzes zu befürchten hat, die Fällung des Alaunmehls mit saurem schwefelsauren Kali. Für Alaunwerke, welche entfernt von Salpetersäurefabriken liegen, aus welchen das schwefelsaure Kali gewöhnlich bezogen wird, ist es häufig schwierig, sich dieses Salz in hinreichender Menge zu verschaffen. Man kann es sich durch Zersetzung von Eisenvitriol mit Seifensiederfluss (Chlorkalium) darstellen; aber diese Darstellungsmethode ist zu kostspielig. Eine andere, bis jetzt durchaus vernachlässigte Quelle dieses Salzes könnte die Pottaschensiederei gewähren. Beim Einkochen der Pottaschenlauge setzt sich nämlich, sobald sie eine gewisse Concentration erreicht hat, schwefelsaures Kali in kleinen, weifsen Kristallkörnern ab, die der Pottaschensieder in der Lauge mit Absicht lässt, weil das Gewicht der Pottasche dadurch vermehrt wird; es lässt sich mit durchlöcherten Löffeln leicht herausnehmen, und beträgt 10 — 15 pCt.

Digitized by Google

vom Gewichte des kohlensauren Kali's. Zerschlägt man ein Stück rohe Pottasche, so bemerkt man zwei deutliche Schichten, von denen die eine 3 — 4 Linien dick und kristallinisch ist. Diese Schicht ist vom Boden der Masse, und besteht gröfstentheils aus schwefelsaurem Kali. Mit 1000 Centnern Pottasche würde man gleichzeitig 100 — 150 Centner schwefelsaures Kali gewinnen; diese Pottasche würde im Handel um $^1/_5$ mehr werth seyn; denn das schwefelsaure Kali vermehrt nur die Kosten des Transports, ohne sonst den geringsten Nutzen zu gewähren; von der Pottasche getrennt, würde es aber vortheilhaft zu verkaufen seyn. Anstatt des schwefelsauren Kali's bedient man sich in Frankreich des schwefelsauren Ammoniaks, oder einer Mischung von beiden, zur Fällung der Rohlauge. Dieses Salz wird theils aus Salmiakfabriken bezogen, wo es durch Zersetzung von Gyps oder Eisenvitriol vermittelst unreinen kohlensauren Ammoniaks (Hirchhorngeist), oder statt des letzteren gefaulten Urins, erzeugt wird. Ammoniakalaun hat man in Böhmen in einem Braunkohlenlager fertig gebildet gefunden. Der Rechnung nach müssen von 100 Th. kristallisirtem schwefelsauren Ammoniak 632 Th. Ammoniakalaun erhalten werden. In England wird häufig die Varec oder Kelpsoda, indem sie sehr reich ist an Kalisalzen, zur Niederschlagung angewendet.

Das niedergefallene Alaunmehl wird mit Wasser abgewaschen; das Waschwasser ist eine gesättigte Auflösung von Alaun, es wird benutzt statt des reinen Wassers, um das Kalisalz, welches zum Fällen der Rohlaugen dient, aufzulösen. Das abgewaschene reine Alaunmehl wird nun in kochendem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst, und diese Auflösung in hölzerne Gefäfse, die sich auseinander nehmen lassen, gegossen, worin sie nach dem Erkalten beinahe ganz erstarrt. Die mit Alaun gesättigte Mutterlauge, welche hier bleibt, wird entweder als erstes Waschwasser des unreinen Alaunmehls benutzt, oder sie wird versotten, um den darin enthaltenen Alaun zu gewinnen. Bei diesen Operationen müssen Gefäfse von Eisen vermieden werden.

Nach Beendigung der Kristallisation werden die Reife abgeschlagen, die Dauben auseinandergenommen, und der kristallisirte Alaun kommt entweder in der Form, die er nun besitzt, in den Handel, oder er wird in längliche Stücke mit der Säge zerschnitten.

Die so eben erwähnten Erscheinungen erleiden je nach dem Material, aus dem die Rohlauge gewonnen wurde, einige Modificationen.

Die Alaunerde, aus welcher in Freienwalde der Alaun gewonnen wird, enthält z. B. nur wenig fertig gebildete schwefelsaure Thonerde, aber sie enthält schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Kali; wenn aber beide Salze zusammen der Luft ausgesetzt sind, so entsteht ein sehr schwer lösliches basisches Doppelsalz von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Kali, und es muss eine entsprechende Menge Schwefelsäure frei werden, die, auf die Thonerde des Erzes wirkend, eine gewisse Menge schwefelsaurer Thonerde erzeugt. Durch die Einwirkung der bei dem Rösten frei werdenden schwefligen Säure auf das Mineral entsteht eine zweite Quantität dieses Salzes. Es darf natürlich in dem Mineral kein Kalk vorhanden seyn, denn in diesem Falle entsteht Gyps; nie können im Allgemeinen kalkhaltige Materialien zur Alaunfabrikation genommen werden. Die Bildung der ersteren setzt, wie bemerkt, voraus, dass die Mischung ein Kalisalz enthält. Durch die Einwirkung von Thonerdehydrat auf schwefelsaures Eisenoxyd wird allerdings Zersetzung bewirkt, aber die hierzu

Digitized by Google

benutzte Thonerde bleibt unauflöslich mit dem entstehenden basisch schwefelsauren Eisenoxyd verbunden.

In dem Freienwalder Alaunwerke wird die Rohlauge, ehe sie weiter versotten wird, in einen besonderen Behälter gebracht, worin sie sich klärt. Es setzt sich hierbei ein braungelber Schlamm zu Boden, welcher ein Gemenge von basisch schwefelsaurem Eisenoxydkali mit basisch schwefelsaurem Eisenoxyd ist; er wird calcinirt und als rothe Farbe (Englischroth, Braunroth, Berlinerroth) verkauft.

Andere Methoden der Alaunfabrikation weichen von der eben beschriebenen hauptsächlich in der Art der Darstellung der schwefelsauren Thonerde ab. Man stellt dieses Salz durch directe Verbindung dar, indem man einen vollkommen kalkfreien Thon in Schwefelsäure auflöst. Der Thon wird schwach geglüht, aufs feinste gemahlen, mit $^{9}/_{10}$ Schwefelsäure von 45° Baumé in einer aus Quadersteinen gemauerten Pfanne, welche wie ein Reverberirofen überwölbt ist, auf 70 — 100° erhitzt und 3 — 4 Tage unter beständigem Umrühren bei dieser Temperatur erhalten, Die Masse wird nach und nach zu einem gleichförmigen Brei, den man aus dem Ofen nach einigen Tagen herausnimmt, und einige Wochen oder Monate an einem warmen Orte liegen lässt. Die Masse wird sodann ausgelaugt und mit dieser Lauge so wie mit Rohlauge verfahren, d. heifst sie wird durch Kali- oder Ammoniaksalze in Alaun verwandelt. Wenn bei dieser Operation der Thon zu stark calcinirt wird, so tritt die Thonerde mit der Kieselerde in eine Art von Schmelzung zusammen, wodurch die Wirkung der Schwefelsäure sehr gehindert wird. Manche Fabrikanten calcinirten den Thon durch Zusatz von Pottasche, und erhielten so bei der Behandlung mit Schwefelsäure sogleich Alaun; aber alle diese Methoden können, was den Preis anbelangt, mit den vorherbeschriebenen nicht verglichen werden. Kürzlich hat Sprengel anstatt des Thons kalihaltige Gebirgsarten vorgeschlagen.

Durchaus von den seitherbeschriebenen Methoden verschieden ist die Fabrikation des römischen Alauns aus dem Alaunstein und aus der alaunhaltigen Lava zu Solfatara. Zu Solfatara wird die alaunhaltige verwitterte Lava, welche die Härte von Mergel besitzt, in bleiernen unter bedeckten Räumen bis an den Rand in die Erde gegrabenen Kesseln von $2^{1}/_{2}$ Fufs Tiefe und demselben Durchmesser mit Wasser digerirt. Die Auflösung lässt man durch Ruhe klar werden und lässt sie nachher bis zur Kristallisation verdampfen; die gebildeten Kristalle sind klein und mit einem weichen Schlamm umgeben, sie werden entweder durch Waschen mit frischer Alaunlauge davon unvollkommen getrennt oder zum zweiten Male kristallisirt. Die Temperatur des Bodens ist in dieser Gegend 40°, sie wird, ohne sonst Feuer zu Hülfe zu nehmen, zu allen Abdampfungen etc. bei dieser Alaungewinnung benutzt.

Der Alaunstein enthält alle Bestandtheile des Alauns: schwefelsaure Thonerde und Kali, aber in anderen Verhältnissen und gemengt mit Kieselerde und andern mehr oder weniger fremdartigen Stoffen. Im reinen kristallisirten Zustande ist seine Zusammensetzung der des basisch schwefelsauren Thonerdekalis, des sogenannten unlöslichen Alauns (s. Alaun, unlöslicher), sehr ähnlich.

Wenn dieses basische Salz schwach geglüht wird, so verliert es Wasser, und tritt nun, mit Wasser digerirt, an dieses Alaun ab, indem Thonerde zurückbleibt.

Der Alaunstein kann also ebenfalls betrachtet werden als Alaun,

Digitized by Google

verbunden mit Thonerdehydrat; er enthält aber ein gröfseres Verhältniss Thonerdehydrat, als der unlösliche Alaun (drittelschwefelsaures Thonerdekali). Der Alaunstein, welcher in Tolfa, Ungarn, im Mont d'Or vorkommt, enthält übrigens ausnehmend wechselnde Mengen von Thonerdehydrat, aufserdem noch über die Hälfte Kieselsäure, letztere wahrscheinlich als Thonerdesilikat.

Bei der Darstellung des Alauns aus dem Alaunstein wird dieses Mineral in kleine Stücke zerschlagen und entweder, wie in Civita-Vecchia, in Haufen, oder, wie in Tolfa, in besonderen Oefen, welche die Form von Kalköfen besitzen, geglüht. Da der Alaun, oder vielmehr die schwefelsaure Thonerde dieses Doppelsalzes, bei starker Rothglühhitze zerlegt wird, so darf die Temperatur bei dem Röstungsprocess, ohne Verlust zu erleiden, nie eine gewisse Grenze überschreiten. Meistens wird die Röstung beendigt, sobald sich schweflige Säure zu entbinden anfängt.

Die geglühten Alaunsteine werden in Haufen mit Wasser befeuchtet erhalten; nach kürzerer oder längerer Zeit verlieren sie ihren Zusammenhang und nehmen eine weiche, teigartige Beschaffenheit an. Bei diesem Zeitpunkte werden sie in bleiernen Pfannen ausgekocht und die Lauge in gelinder Wärme abgedampft, wobei sie sich immer mehr klärt, und zuletzt in hölzernen Gefäfsen kristallisirt. Da die Alaunlauge stets mit überschüssiger Thonerde in Berührung ist, so nimmt sie deren eine gewisse Quantität auf; die Flüssigkeit liefert theils kubischen, theils octaëdrischen Alaun. Unter welchen Umständen sich der erstere auf diesen Alaunwerken bildet, ist unbekannt. Die Zusammensetzung des kubischen Alauns ist noch nicht genügend ausgemittelt; er verhält sich übrigens nicht ganz so, wie der Würfelalaun, den man durch kalte Sättigung einer Alaunlösung mit Thonerdehydrat und Abdampfen an der Luft erhält; denn letzterer lässt sich durch Auflösen in Wasser von 30 bis 36° und Abkühlen nicht umkristallisiren, ohne seine Würfelform einzubüfsen, und die in kaltem Wasser gemachte Auflösung trübt sich beim Kochen nicht. Der römische kubische Alaun behält bei gleicher Behandlung seine Form und die Auflösung trübt sich beim Kochen. Es ist möglich, dass der Kristallwasser- und Kaligehalt in beiden um eine Kleinigkeit verschieden ist; soviel scheint gewiss, dass beide nicht identisch sind. Eine Auflösung von octaëdrischem Alaun, die mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist, giebt beim Abdampfen an der Luft keine Würfel.

Alaunfels s. Alaunstein.

Alaunmehl. In der Fabrikation des Alauns nennt man den aus der Rohlauge (s. d. Art. Alaunfabrikation) durch Zusatz von schwefelsaurem Kali oder Ammoniak neu gebildeten und in Gestalt eines körnigen weifsen Mehls niederfallenden Alaun Alaunmehl.

Alaunpyrophor. Mit diesem Namen bezeichnet man ein schwarzes Pulver, welches, an die feuchte Luft gebracht, sich entzündet, und mit Entwicklung von schwefliger Säure und unter Zurücklassung einer grauen Asche verbrennt. Es ist früher unter dem Namen Hombergs Phosphor bekannt gewesen. Homberg erhielt dieses Präparat zuerst durch Calcination von Alaun mit thierischen Excrementen. Zu seiner Darstellung werden 3 Th. Kalialaun in einem eisernen Gefäfse geschmolzen, während des Flusses mit 1 Th. Mehl, Stärke oder Kienrufs gemengt, und bis zur Entfernung alles Kristallwassers erhitzt. Die Masse bläht sich hef-

Digitized by Google

tig auf, sie wird, wenn sie ganz trocken geworden ist, fein gepulvert und ein gewöhnliches Medicinglas zur Hälfte damit angefüllt. Man stellt dieses Glas in einen Tiegel, Topf oder irgend ein anderes passendes Geschirr und umgiebt es mit Sand; es wird in diesem Zustande langsam bis zum Glühen erhitzt. Es entwickelt sich bald darauf aus der Oeffnung des Gefäfses ein brennbares Gas (Kohlenoxydgas), was angezündet fortbrennt; man unterhält nun das Feuer so lange, bis die Flamme des obenerwähnten Gases von selbst ausgeht, d. h. bis sich kein Gas mehr entwickelt. Zu starkes oder schwaches Feuer muss vermieden werden. Man verschliefst das Glas mit einem Kork anfangs lose und lässt erkalten. Die in dem Glase enthaltene schwarze Masse ist der Alaunpyrophor; es ist ein Gemenge von Kali, doppelt Schwefelkalium, Kohle und Thonerde. Schwefelsaure Thonerde wird beim Glühen für sich schon, noch leichter bei Gegenwart von Kohle, unter Rücklassung von Thonerde, zerlegt, und der andere Bestandtheil des Alauns, das schwefelsaure Kali, zerlegt sich beim schwachen Glühen mit Kohle in ein Gemenge von Kali (wasserfreies) mit Doppeltschwefelkalium oder einer anderen höheren Schwefelungsstufe des Kaliums. Die beiden letzteren sind durch die überschüssige Kohle und beigemischte Thonerde ausnehmend vertheilt, wodurch sie der Einwirkung der Luft eine sehr grofse Oberfläche darbieten. Durch Absorption von Luft und Feuchtigkeit, bedingt durch die poröse Beschaffenheit der Materie und durch die Verwandtschaft des Kali's, wird so viel Wärme frei, dass das leichtentzündliche Schwefelkalium, und durch dieses die poröse überschüssige Kohle, zu brennen anfängt. Bei dem Verbrennen entwickelt sich schweflige Säure; es bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Thonerde (s. Pyrophor.).

Alaunschiefer (*Schiste alumineux ou pyriteux. — Common Alum-Slate*). Ein mit Bitumen und Schwefelkies durchdrungener, auch Versteinerungen einschliefsender Thonschiefer. Er wird wie die Alaunerde auf Alaun benutzt, und ganz eben so behandelt, nur mit dem Unterschiede, dass man ihn immer röstet. Diese Röstung geschieht zu Sulzbach bei Duttweiler (in Rheinpreufsen) durch einen halb natürlichen Process, durch ein Steinkohlenlager, welches unter dem Alaunschiefer liegt, und seit ungefähr dem Jahr 1660, wo es, wie man sagt, zufällig in Brand gerieht, bis auf den heutigen Tag fortwährend glimmt. Der Alaunschiefer ist zwar nicht sehr verbreitet, findet sich aber an mehren Orten, in Böhmen, Oberbaiern, Voigtland, Harz, niederrheinisch-westphälischem Gebirge, England (Dumfries- und Lanarkshire), Norwegen, Schonen, Ural u. s. w.

Alaunspiritus. Beim Erhitzen des Alauns entweicht zuerst sein Kristallwasser, und beim Glühen zerlegt sich die Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde in schweflige Säure und Sauerstoff. Diese Zersetzung wurde früher auf dem Wege der Destillation vorgenommen, und das Product derselben, eine schwache Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, nannte man Alaunspiritus.

Alaunstein. (*Alunit*). Ein in Rhomboëdern von 92° 50′ kristallisirendes Mineral von weifser Farbe, geringer Härte und dem specifischen Gewichte 2,694, welches, nach L. Gmelin, aus 9,9 Kali, 42,2 Thonerde, 33,1 Schwefelsäure und 14,8 Wasser ($KaO . 4Al_2O_3 . 4SO_3 . 8H_2O$)

Digitized by Google

besteht*), und wohl als ein basisch schwefelsaures Thonerdekali mit Thonerdehydrat angesehen werden kann. Es findet sich in Gängen und Drusenräumen im Alaunfels (*Roche alunifère. Pierre d'Alun. — Pietra della Tolfa*), einer Gebirgsart von ähnlicher, aber nicht ganz constanter Zusammensetzung. Dieser Alaunfels, welcher durch Wirkung vulkanischer schwefliger Säure aus Trachyten, trachytischen Gebilden und Lava entstanden zu seyn scheint, ist ein dichtes, nur zum Theil kristallinisch-körniges Gestein von gelblich-, graulich-, röthlich-, bräunlich- und grünlichweifser Farbe, schliefst, aufser dem Alaunstein, auch Quarz, Eisenkies und Manganerz ein, und findet sich im Ganzen nur an wenig Orten, zu Tolfa bei Civita-Vecchia im Kirchenstaate, Montione im Herzogthum Piombino, im Beregher und Zempliner Comitat (besonders bei Tokay), am Mont d'Or in Frankreich und auf den griechischen Inseln Milo und Nipoligo. Damit angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

	Von Tolfa nach *Vauquelin*	Von Tolfa nach *Klaproth*	Von Beregszaz (Ungarn) n. *Klaproth*	Von Montione n. *Descotils*
Thonerde	43,9	19,0	17,5	40,0
Kali	3,1	4,0	1,0	13,8
Schwefelsäure . .	25,0	16,5	12,5	35,6
Wasser	4,0	3,0	5,0	10,0
Kieselerde	4,0	56,5	62,3	
Verlust		1,0	1,7	

Der Alaunfels wird, mit dem darin eingeschlossenen Alaunstein, sehr vortheilhaft zur Darstellung des Alauns benutzt. Blofs zu Tolfa werden aus diesem Gestein jährlich an 100,000 Centner gewonnen.

Das berühmte Alaunwerk zu Tolfa ist im Jahre 1458 von Giovanni di Castro angelegt, der diese Art der Alaunbereitung im Orient gelernt haben soll. Früher, schon im Jahre 1192, gab es dergleichen Werke auf der Insel Ischia und 1248 zu Agnano im Neapolitanischen. Noch früher blühten die Werke von Rocca in Syrien (Edessa in Mesopotamien) und daher soll der Alaun von Rocca seinen Namen haben, wiewohl Andere der Meinung sind, es bezeichne dieser Name nur Alaun aus Felsen (italienisch: *Rocca*) und daher seyen die Uebersetzungen *Alumen rupeum*, *Alun de Roche*, *Rock-Alum* entstanden.

Alben (Alm). Provinzialbenennung eines zu Erding in Baiern vorkommenden Kalktuffs.

Albin s. Apophyllit.

Albit s. Feldspath.

Albuminin (Oonin). Das Eiweifs ist in dem Ei der Vögel in Zellen eingeschlossen, aus denen es ausfliefst, wenn sie zerrissen werden. Diese Substanz der Zellen erhielt Couerbe aus Eiweifs, nachdem es einen Monat lang einer Temperatur von 0° bis — 8° ausgesetzt gewesen

*) Eine ältere Analyse von Cordier gab 10,02 Kali, 39,65 Thonerde, 35,50 Schwefelsäure und 14,83 Wasser. Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung von 2 At. schwefelsauren Kali's, 2 At. schwefelsaurer Thonerde und 5 At. Thonerdehydrat.

war, ohne zu gerinnen, in Gestalt einer weifsen, häutigen Substanz, welche durch Abwesenheit von Stickstoff ausgezeichnet ist. Im trocknen Zustande ist sie weifs, durchscheinend blätterig, leicht zerreiblich; trocken erhitzt, zerlegt sie sich, ohne zu schmelzen und ohne ammoniakhaltige Producte zu liefern. In kaltem und kochendem Wasser unlöslich, quillt sie in letzterem zu einer schleimartigen Materie auf. Alkohol, Aether und Essigsäure sind ohne Wirkung. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird sie zerlegt, durch erstere mit Schwärzung. Sie löst sich in Salzsäure; bei Verdünnung der Lösung schlägt sich ein weifses Pulver nieder; sie ist ebenfalls in Kalihydrat löslich. Die Auflösung wird durch Säuren getrübt ohne Niederschlag. Zur Unterscheidung von dem Eiweifsstoff nannte Couerbe diese Substanz, von der man, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, nur wenig weifs, Albuminin, oder *Oonin*. Jedenfalls wäre eine genaue Kenntniss derselben von Interesse.

Alcarazas. In Spanien zum Abkühlen von Wasser und Wein gebräuchliche Krüge aus gebranntem Thon, etwa einen Fufs hoch, mit weitem Bauch und engem Hals und von gelblich-rother Farbe. Die kühlende Wirkung verdanken sie ihrer Porosität, vermöge welcher die in ihnen enthaltene Flüssigkeit fortwährend durchsickert, die Aufsenfläche feucht erhält und hier verdunstet, wobei denn in der warmen und trocknen Atmosphäre jenes südlichen Klimas, besonders wenn Luftzug hinzutritt, eine bedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet. Dasselbe würde man, freilich umständlicher, mit wasserdichten Gefäfsen erreichen, wenn man sie mit einem leinenen Ueberzug versähe, und auf diesen beständig so viel Wasser träufeln liefse, als er durch Capillarität zurückhalten kann. Ein auf diese Weise bekleidetes und feucht erhaltenes Thermometer verdeutlicht am besten die Wirkung der Alcarazas. Es kann unter günstigen Umständen um mehr als 10° C. unter die Temperatur der Atmosphäre fallen, wenn diese 25 bis 30° beträgt. Poröse Krüge zum Kühlhalten der Getränke sind im ganzen Oriente, China, Persien, Syrien, in Egypten und mehren andern Ländern Nordafrika's üblich. Nach Spanien sind sie ohne Zweifel durch die Mauren gebracht (wie schon ihr Name besagt), und von den Spaniern wiederum in deren amerikanische Kolonien verpflanzt. Die besten werden in Andalusien, in der Stadt Anduxar, verfertigt, wo sich längs des Flüsschens Pamusoro ein dazu tauglicher Thon oder Mergel vorfindet. Auch zu Salvatierra in Estremadura macht man dergleichen Krüge von weifsgrauer Farbe, *buccaros* genannt. Das Material ist ein sandiger Thon oder Mergel, und wird nur schwach gebrannt. In Egypten trocknet man eigentlich nur die Krüge über Strohfeuer. In Spanien versetzt man den Thon auch mit Salz, besonders zur Verfertigung der gröfseren *jarras;* zu den kleinen *botizas* oder *cantaros* nimmt man nur wenig Salz. Fourmy in Paris hat die Alcarazas aus einer grobkörnigen Masse nachgeahmt; er nennt diese Gefäfse Hygroceramen.

Alchemie (*Alchymia. — Alchymie*). Ein Name, gebildet von den Arabern oder den aus ihrer Schule hervorgegangenen Naturforschern, den sogenannten Arabisten oder Arabizanten, durch Verknüpfung des arabischen Artikels *Al* mit dem Worte Chemie, welches schon beim Zosimos von Pannopolis, einem in der ersten Hälfte des fünften Jahrhunderts unserer Zeitrechnung zu Alexandrien lebenden griechischen Schriftsteller, vorkommt. (Siehe den Artikel Chemie.) Ursprüng-

Digitized by Google

lich haben die Wörter Alchemie und Chemie eine und dieselbe Bedeutung gehabt. Sie bezeichneten eine geheimnissvolle Kunst, die nichts Geringeres zum Zweck hatte, als die Verwandlung unedler Matalle in Silber und Gold, und die Auffindung eines Universalmedicaments, welches sowohl vor allen Krankheiten schützen, als auch das Leben verjüngen und über sein natürliches Ziel hinaus verlängern sollte. In diesem Sinne sind beide Wörter, wiewohl vom 10ten Jahrhundert an das erstere ungleich häufiger, bis gegen das Ende des 17ten Jahrhunderts gebraucht worden. Seit dieser Zeit aber, seit der Zeit nämlich, da man die von den Verwandtschaftskräften bedingten Eigenschaften der Körper aus einem mehr wissenschaftlichen Geiste zu studiren begann, hat man auch angefangen, das Wort Chemie in seine heutige Bedeutung einzusetzen, und dafür den Namen Alchemie auf jene vermeintlich höhere Wissenschaft einzuschränken. Gegenwärtig ist der letztere gleichsam zum Spottnamen geworden, während die Alchemisten früherer Zeit ihn wählten, um damit ihre Kunst als die Chemie im vorzüglichen Verstande zu bezeichnen.

Die Alchemie, insgemein Goldmacherkunst genannt, von ihren Anhängern auch wohl die heilige, göttliche, ägyptische, hermetische oder spagyrische Kunst, muss als die Vorläuferin der Chemie angesehen werden. Ihr Ursprung ist dunkel und ungewiss. Beschäftigung mit metallurgischen Operationen und Unkenntniss der dabei stattfindenden, oft complicirten, chemischen Processe, wobei z. B. das von andern Stoffen abgeschiedene Gold und Silber für ein Erzeugniss der Kunst angesehen, oder gar das aus zink- und kupferhaltigen Substanzen gebildete Messing mit echtem Golde verwechselt wurde, haben indess wohl zuerst den Glauben an eine Verwandlung und Veredlung der Metalle erregt. Und als später Luxus die Bedürfnisse steigerte und die Krankheiten mehrte, musste begreiflicherweise dieser Glaube auch leicht zu dem Versuche führen, die Begierde nach Reichthum und langem Leben auf chemischem Wege zu befriedigen. Dennoch waren die Alten von dieser Seuche frei, wenigstens bis zu Plinius's Zeiten, der ihrer nicht erwähnt. Die Behauptungen der Alchemisten über das hohe Alter ihrer Kunst, namentlich dass Hermes Trismegistus oder Thot, der Erfinder der Buchstabenschrift, zugleich der Urheber der Alchemie gewesen sei, müssen in das Reich der Fabeln verwiesen werden.

Erst unter den alexandrinischen Griechen nach Christi Geburt finden sich unzweideutige Anzeigen vom Dasein der Goldmacherkunst, und sie tritt hier auch schon ganz in jenem mysteriösen Gewande auf, welches einen wesentlichen Charakter derselben ausmacht. Wann sie aber hier eigentlich begonnen hat, ist nicht genau anzugeben. Einige nehmen an, sie stamme aus dem zweiten oder vielleicht ersten Jahrhundert unserer Zeitrechnung; diese stützen sich dabei auf Suidas, einen byzantinischen Schriftsteller des 11ten Jahrhunderts, der in seinem Lexikon unter dem Artikel χημια erzählt, Kaiser Diocletian habe, nach Besiegung der empörten Aegypter (im Jahre 296), deren Bücher von der Chemie des Goldes und Silbers (περι χημειας χρυσου και αργυρου) verbrennen lassen, damit sie nicht zu reich würden und zu fernerem Aufstande geneigt seyn möchten. Andere dagegen ziehen diese Erzählung in Zweifel, und glauben den Ursprung der Alchemie erst ins fünfte Jahrhundert, und zwar nach Alexandrien, verlegen zu müssen. Wie dem auch sey: so viel steht fest, dass die in Aegypten lebenden Griechen,

Digitized by Google

bereits vor dem Einfalle der Araber, sehr stark am Hange zum Goldmachen gelitten haben. Eine nicht unbedeutende Reihe echt alchemistischer Schriften, die im fünften und sechsten Jahrhundert gröfstentheils von Alexandrien ausgegangen sind, und meistens noch heute handschriftlich in den gröfseren Bibliotheken Europa's aufbewahrt werden, legt sprechende Beweise davon ab.

Von den Griechen ging die Alchemie zu ihren Unterjochern, den Arabern, über. Die ersten chemischen Schriftsteller dieses Volks scheinen indess keine oder nur gemäfsigte Anhänger der hermetischen Kunst gewesen zu seyn. Dschafar oder Geber (im 9ten Jahrhundert zu Sevilla lehrend), der älteste und berühmteste derselben, bei dem sich mehr reelle Kenntnisse finden, als bei der Gesammtheit der Chemiker in den sechs Jahrhunderten nach ihm, glaubt z. B. nicht, dass schon Gold gemacht worden sey. Allein andrerseits räumt er die Möglichkeit einer Metallverwandlung ein, und verleiht ihr sogar durch die Lehre von der Zusammengesetztheit der Metalle aus drei Elementen einen theoretischen Haltpunkt. Zahlreich ist dagegen die Reihe der arabischen Alchemisten in der späteren Zeit, und die historischen Documente darüber gehen bis zum Beginn des dreizehnten Jahrhunderts.

Zu dem christlichen Europa ist die Alchemie auf doppeltem Wege gelangt. Einmal durch die gelehrten Schulen der Araber, hauptsächlich durch die in Spanien, welche von Italienern, Deutschen, Engländern und Franzosen fleifsig besucht wurden, und andrerseits durch flüchtige Griechen. Daraus erklärt sich leicht, wie hier schon im 9ten und 10ten Jahrhundert einzelne Spuren von Alchemisterei vorkommen konnten. Recht eigentlich beginnt aber diese Seuche in Europa erst mit dem dreizehnten Jahrhundert. Von der Zeit an hat sie sich immer mehr ausgebreitet und entwickelt, bis hinein in das 15te, 16te und 17te Jahrhundert, wo sie offenbar ihren Gipfelpunkt erreicht hat. In dieser Periode gesellten sich zur Alchemie noch Theosophie, Kabbala, Chiromantie, Nekromantie, Astrologie und Magie, kurz Thorheiten und Schwärmereien aller Art. Und die schon grofse Anzahl derjenigen Alchemisten, die durch mysteriöse und vielversprechende Schriften die leichtgläubige Menge irre führten, wurde nun noch vermehrt durch eine Klasse von absichtlichen Betrügern, den fahrenden Alchemisten, die von einem Ort zum andern umherzogen, unter glänzenden Versprechungen zu theuren alchemistischen Processen verleiteten, und dabei am Ende sich allein auf Kosten der Hintergangenen bereicherten.

Unter diesen Umständen wurde die Alchemisterei förmlich zu einer Landplage. Sie drang durch alle Stände vom Bauer bis zum Könige. Keine Wissenschaft möchte sich wohl so vielfältig der unmittelbaren Pflege von Seiten gekrönter Häupter rühmen können, als die Alchemie. König Eduard III., der dem zu seiner Zeit so berühmten Raimund Lull Vorschub leistete; Heinrich VI. von England, der vom Jahre 1440 an Patente auf das Goldmachen verlieh; Kaiser Rudolph II. von Deutschland, der ums Jahr 1600 in seiner Hofburg zu Prag eine förmliche alchemistische Akademie errichtete; Kurfürst August I. von Sachsen, der, nebst seiner Gemahlin Anna, eigenhändig am Stein der Weisen arbeitete, und von 1575 bis zu seinem Tode im Jahre 1586 die beiden Alchemisten Beuther und Schwertzer in seinem Solde hatte; Herzog Friedrich von Würtemberg († 1608), der in alchemistischen Versuchen die Einkünfte seines Landes verschwendete; König Chri-

Digitized by Google

stian IV., der ums Jahr 1647 den Münzmeister Caspar Harbach zu seinem Leibalchemisten ernannte; Kaiser Ferdinand III., die Kurfürsten Johann Philipp von Mainz und Johann Georg von Brandenburg u. s. w. sind nur einige der bekannteren Beispiele. Selbst offenbare Betrügereien, die, wenn sie entdeckt, sehr oft an Leib und Leben gestraft wurden, vermochten nicht, den Glauben an die Alchemie zu erschüttern. Goldgierde oder zerrüttete Finanzen öffneten ihr immer aufs Neue die Thür der Grofsen, und eben so fanden sich auch stets neue Abenteurer, die, trotz des warnenden Schicksals ihrer Vorgänger, keine Scheu hatten, die gefährliche Laufbahn eines Alchemisten zu betreten. Gefährlich war diese Laufbahn bisweilen schon darum, als sie mindestens leicht zum Verlust der Freiheit führte, nicht weil man die vorgebliche Kunst des Gefangenen bestrafen, sondern möglichst benutzen wollte. Die Verhaftung des aus Berlin entflohenen Adepten Böttticher im Jahre 1703 zu Dresden auf Befehl Königs August II. liefert ein Beispiel hiervon, und zwar eins der erfreulicheren, da sie bekanntermafsen zur Entdeckung des Porzellans Anlass gab. Andere dagegen wurden ein Opfer ihrer vermeintlichen Kunst, indem sie die Habsucht beutelustiger Menschen weckten, die durch ihre Beraubung sich in den Besitz grofser Reichthümer oder des Mittels, sie zu erlangen, zu setzen hofften.

Im gleichen Mafse wie die Fürsten waren auch die Gelehrten jener Zeit der Alchemie ergeben. Unter allen Klassen derselben zählte sie ihre Anhänger, vorzugsweise unter den Geistlichen und Aerzten. Leibärzte waren es auch gemeiniglich, welche dieser Kunst den Zutritt bei Höfen verschafften. Selbst Astronomen versuchten sich in ihr, unter andern der berühmte Tycho de Brahe († 1601), der freilich nur in der edlen Absicht laborirte, dadurch gröfsere Mittel zur Betreibung seiner astronomischen Studien zu erlangen. Bei so allgemeiner Verbreitung der Sucht des Goldmachens war es natürlich, dass die eigentlichen Chemiker jener Periode, von denen sie ja ausgegangen war, ihr vorzugsweise huldigten. Noch fern von jedem rein wissenschaftlichen Gesichtspunkte, nur den praktischen Nutzen im Auge habend, verfolgten sie bei ihren Arbeiten entweder eine technische, oder die pharmaceutische, oder die alchemistische Richtung. Die letztere war bis zu Ende des 17ten Jahrhunderts die überwiegendste, rief wenigstens die meisten Schriftsteller hervor. Albrecht von Bollstaedt (*Albertus Magnus*), Roger Baco, Arnold de Villanova, Raimund Lull, Basilius Valentinus, Theophrastus Paracelsus, Libau (*Libavius*), Becher, Kunkel, Glauber und viele andere minder bekannte Namen, die man, als der Chemie angehörig, zu nennen pflegt, spielen in der Geschichte der Alchemie ebenfalls eine mehr oder minder bedeutende Rolle. Bis zu dem genannten Zeitpunkte lässt sich im Grunde zwischen Chemikern und Alchemisten keine scharfe Grenze ziehen. Die Wenigen, welche man wohl als Gegner der Alchemie angeführt findet, haben nicht eigentlich gegen diese selbst geeifert, als vielmehr gegen die absichtlichen Betrügereien, die unter deren Aegide nur zu häufig verübt worden sind. Vermuthlich gab es unter den Anti-Alchemisten jener Zeit nicht Einen, der die Möglichkeit der Metallveredlung oder Metallverwandlung ernstlich in Zweifel zog: und im Grunde konnte dies auch nicht der Fall seyn, da Jeder, als Chemiker, die von Geber übernommene Lehre von der Zusammengesetztheit der Metalle für eine unantastbare Wahrheit hielt.

Das Licht der Aufklärung, das sich seit der Gründung der Akade-

Digitized by Google

mien über alle Theile der Naturwissenschaft zu verbreiten begonnen hat, und namentlich die stets erweiterten Erfahrungen im Gebiete der Chemie, welche in den Arbeiten früherer Alchemisten die gröbsten Irrthümer aufdeckten, und dadurch die Aussicht auf die Erreichung des von ihnen verfolgten Zieles immer trüber machen mussten, haben endlich nach und nach die Wuth des Alchemisirens gemildert. Immer mehr und mehr haben sich im Laufe des 18ten Jahrhunderts die einsichtsvollen und kenntnissreichen Männer von der Alchemie zurückgezogen; und in demselben Maafse ist sie tiefer in die Verborgenheit hinabgesunken, wo freilich Schwärmer und Unwissende nicht aufgehört haben, ihr Hab und Gut den chimärischen Verheifsungen alchemistischer Lehren aufzuopfern. Ihren eigentlichen Todesstofs hat indess die Alchemie erst durch das antiphlogistische System erhalten; denn indem dieses die Einfachheit der Metalle als einen ihrer Grundsätze aussprach, hat es die Idee von der Verwandlung und Veredlung dieser Körper zum baaren Unsinn gestempelt. Seit der Zeit ist das Verhältniss der Alchemie zur Chemie nun vollends ein ähnliches geworden, wie das der Astrologie zur Astronomie; und gegenwärtig redet man von ihr nicht anders, als von einer Verirrung des menschlichen Geistes, was sie auch rücksichtlich der Weise, wie sie aufgetreten ist, unter jedem Gesichtspunkte für immer wird genannt werden müssen.

Diese kurzen historischen Andeutungen werden hinreichend zeigen, welche wichtige Rolle die Alchemie in der Geschichte der Chemie gespielt hat. Jeder Chemiker, der den früheren Entwicklungsgang seiner Wissenschaft genau kennen lernen will, wird nicht umhin können, sich auch etwas mit den Bemühungen und Leistungen der Alchemisten zu befreunden. Er wird dadurch erfahren, wie grofse Schwierigkeiten zu besiegen waren, ehe man zu einer klaren Einsicht in die chemische Natur der Körper gelangte, und wie aus dem unermüdlichen Streben nach Gold manche reelle Entdeckung hervorgegangen ist. Sonst aber ist von den alchemistischen Schriften nur abzurathen. Ein Gewinn für die Wissenschaft ist heut zu Tage aus deren Studium nicht zu erwarten; man würde damit nur seine Zeit vergeuden.

Um indess eine schwache Idee von den Lehren der Alchemie zu geben, wollen wir hier die hauptsächlichsten anführen, welche man aus dem unbeschreiblichen Wust jener Schriften abstrahirt hat. Deren sind drei: 1) Es giebt ein Präparat, von fester Gestalt und rother Farbe, — genannt der Stein der Weisen, das grofse Elixir, das grofse Magisterium, die rothe Tinktur, — welches, wenn es in kleinen, wahrhaft homöopathischen Dosen auf fliefsendes Silber, Quecksilber, Blei oder sonst ein unedles Metall geschüttet wird, eine Umwandlung (*Transmutation*) desselben in Gold bewirkt, eine vollständige, wenn es recht bereitet ist (dann *Universal* genannt), eine theilweise, wenn das Entgegengesetzte stattfindet (dann *Particular* heifsend). — 2) Dasselbe Präparat, in homöopathischer Dosis als Arzenei innerlich angewandt, heilt vielerlei Krankheiten, verjüngt das Alter und verlängert das Leben, daher es denn Panacee des Lebens oder, weil es in aufgelöster Form genommen werden soll, Trinkgold (*Aurum potabile*) genannt wird. — 3) Es giebt ein anderes Präparat, ebenfalls von fester Gestalt, aber weifser Farbe, — genannt der Stein zweiter Ordnung, das kleine Elixir, das kleine Magisterium, die weifse Tinktur, — welches

Digitized by Google

das erste auf halber Stufe der Vollkommenheit ist und jedes unedle Metall in Silber verwandelt.

Dies sind die Glaubensartikel der Alchemisten. Was aber eigentlich der Stein der Weisen sey, wie er bereitet werde, darüber giebt natürlich Keiner Rechenschaft. Einige schweigen ganz davon, und Andere sind so dunkel und verworren in ihren Vorschriften, dass gerechter Zweifel entstehen muss, ob sie selbst in das grofse Geheimniss eingeweiht waren. Es giebt indess Beschreibungen alchemistischer Processe, die deutlich genug sind, um errathen zu können, durch was für Stoffe die Alchemie ihre Wunder bewirkte, und diese Beschreibungen werfen das allerschlechteste Licht auf die vermeintlich hohe Kunst, indem sie überall Irrthümer, Täuschungen oder absichtliche Betrügerei offenbar machen. So z. B. bestand eins der tingirenden Pulver, womit man vorgab, Silber in Gold verwandeln zu können, aus goldhaltigem Schwefelnatrium, bereitet durch Schmelzen von Glaubersalz mit Kohle und Goldstückchen oder einem pulverförmigen Goldpräparat. Wenn zu dieser Schwefelverbindung, nachdem sie in Fluss gebracht, ein Stück Silber hinzugesetzt wurde, so schied sich natürlich, unter Bildung von Schwefelsilber, metallisches Gold aus, das dann dem Betrogenen für erzeugtes Gold übergeben ward. Manchmal vergoldete man auch blofs das Silber, indem man es in einer Auflösung jenes goldhaltigen Schwefelnatriums eine Weile stehen liefs. Auf ähnliche Weise wurde die Veredlung des Quecksilbers bewirkt. Entweder löste man Gold zuvor darin auf, oder schüttete, während es im Tiegel erhitzt wurde, Goldpurpur hinzu, zuweilen, um ihn unkenntlicher zu machen, gemengt mit Eisenoxyd und Zinnober. Von gleichem Schlage erweisen sich alle alchemistischen Operationen, die man zu entziffern vermocht hat. Meistens enthalten die Recepte ganz unsinnige Methoden zur Darstellung wohlbekannter Präparate, die für sich allein auch nicht entfernt eine goldmachende Kraft besitzen, wenn ihnen diese nicht von den Adepten durch Hinzufügung eines Goldpräparats in einem unbeachteten Augenblick während der Operation mitgetheilt wird. Nie und nirgends, wo man durch dergleichen Vorschriften reines Gold erhalten haben will, und sonst kein Betrug obwaltete, ist die Abwesenheit dieses Metalls in den angewandten Ingredienzien authentisch nachgewiesen worden. Die Erzählungen, dass erhitztes Quecksilber oder fliefsendes Blei durch Vermischung mit $^1/_{20000}$ eines rothen Pulvers seinem ganzen Gewichte nach in echtes Gold verwandelt worden sey, sind zu fabelhaft, als dass sie heut zu Tage noch eine ernstliche Widerlegung verdienten.

Dennoch hat es Männer gegeben, und es giebt deren noch, welche derlei Erzählungen in Schutz nehmen, und überhaupt die Alchemie nicht unter die Chimären versetzt wissen wollen. Die Gründe, welche dieselben für ihre Meinung anzuführen pflegen, sind etwa folgende: Eine Idee, die sich vierzehn Jahrhunderte lang von einer Generation zur andern fortgepflanzt hat, kann nicht ganz auf Irrthum beruhen. Die Einfachheit der Metalle ist nicht erwiesen, folglich auch die Unmöglichkeit der Metallverwandlung nicht dargethan. Man weifs von Proben der Goldmacherkunst, die nicht weggeläugnet werden können, da sie von Personen abgelegt wurden, denen keine eigennützige Absichten dabei nachzuweisen sind.

Wie annehmlich diese Gründe auf den ersten Blick auch Manchem scheinen mögen: bei näherer Betrachtung müssen sie doch all ihr Gewicht verlieren. Was z. B. den ersten betrifft, so zeigt uns die Ge-

Digitized by Google

schichte hinlänglich, dass das Alter einer Idee, für sich allein, kein Zeugniss ihrer inneren Wahrheit ist. Beweis davon giebt die Quadratur des Zirkels, ein Problem, dass noch weit älter ist, als das des Goldmachens, und das dennoch nicht aufgehört hat, bis in die neueste Zeit hinein Personen ohne mathematische Bildung den Kopf zu verrücken. Was zweitens die Einfachheit der Metalle anbelangt, so ist diese allerdings nicht bewiesen; es muss sogar eingeräumt werden, dass sie einen gewissen Grad von Unwahrscheinlichkeit habe. Die Aehnlichkeit gewisser Metalle in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften, die geringe Anzahl der aus diesen Körpern bestehenden Verbindungen im Vergleich zu der überaus grofsen, die wir in der organischen Natur blofs aus den vier Elementen: Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzt finden, und dergleichen Erscheinungen mehr, können als Stütze dieser Ansicht angeführt werden. Indess, wenn wir auch beim gegenwärtigen Zustande der Chemie noch nicht darüber absprechen können, ob die Metalle einfache oder zusammengesetzte Körper sind, so wissen wir doch zuverlässig, dass dergleichen rohe Schmelzversuche, wie sie die Alchemisten unternommen haben, keine Zersetzung der Metalle bewirken können. Liefsen sich die Metalle durch Zusammenschmelzen mit irgend einem bekannten Körper zerlegen oder in einander verwandeln, so müsste das Problem der Alchemie längst gelöst seyn; denn ähnliche Versuche, wie sie die Alchemisten machten, sind in neuerer Zeit mit ungleich gröfserer Sachkenntniss und Experimentirkunst hundertfältig angestellt; voraussetzen aber, dass die Alchemisten einen uns unbekannten Körper, mit goldmachender Kraft versehen, gekannt hätten, muss als abgeschmackt erscheinen, wenn man bedenkt, wie vielfältige Proben ihrer Unwissenheit dieselben in andern weit näher liegenden Dingen abgelegt haben. Diese Betrachtungen entkräften zugleich den dritten Grund, der zu Gunsten der Alchemie erhoben worden ist. Wir geben bereitwillig zu, dass bei weitem nicht alle Alchemisten Betrüger waren, dass hingegen viele, überzeugt von der Möglichkeit der Erreichung ihres Zieles, mit reinem Herzen an die Arbeit gingen, freilich nicht um die Wissenschaft, sondern um ihren Beutel zu bereichern; dies waren ehrliche Thoren, gutmüthige Betrogene. Diejenigen aber, die im Lande umherzogen, um, gleich Taschenspielern, ihre Kunst zu zeigen, Andere mit dem angeblich erzeugten Golde zu beschenken und zu Proselyten zu machen, können wir nicht für so unschuldig halten, und eben so wenig sind wir von der Realität ihrer Kunst überzeugt. Keine ihrer Kunstproben ist so beglaubigt, wie wir es heut zu Tage von physikalischen Erfahrungen weit geringeren Werths verlangen; und was die Uneigennützigkeit dieser Alchemisten betrifft, so giebt sie allein den Erzählungen auch noch keine höhere Glaubwürdigkeit. Denn Rechthaberei und die Eitelkeit, für einen Wundermann gehalten zu werden, sind nicht minder starke Triebfedern zum Betrug, als Goldgierde und Habsucht.

Und damit glauben wir denn die Frage, ob bereits Gold gemacht worden sey, unbedenklich mit »Nein« beantworten zu müssen, ungeachtet einer neueren Apologie der Alchemie, um derentwillen wir diesen Artikel etwas ausführlicher behandelt haben, als es sonst wohl nöthig gewesen wäre *). Ein Anderes ist es mit der Frage, ob man dereinst noch Gold

*) Schmieder's Geschichte der Alchemie (Halle 1832): ein Werk, dessen

Digitized by Google

werde machen können. Auf diese lässt sich begreiflichermafsen beim gegenwärtigen Zustande der Chemie keine entscheidende Antwort ertheilen. Angenommen indess, dass das Problem der Alchemie dereinst noch gelöst werden würde, müssen wir es doch aus anderweitigen Analogien sehr stark in Zweifel ziehen, ob die Alchemisten bei Ausübung desselben ihre Rechnung finden werden. Vormals wurde das Wasser für einfach gehalten; jetzt wissen wir, dass es zusammengesetzt ist, und können es aus seinen Elementen nachbilden; aber immer bleibt das von der Natur dargebotene Wasser unendlich wohlfeiler, als das künstlich erzeugte. So wahrscheinlich wird es sich auch mit dem Golde verhalten, wenn es einmal durch Kunst dargestellt werden sollte. Wir sind weit entfernt, die Alchemisten zu verdammen, weil sie durch ihre Kunst reich zu werden gedachten; wir müssten ja sonst auch über jeden technischen Chemiker ein gleiches Urtheil fällen. Im wohlgemeinten Interesse Derer aber, die sich vielleicht noch hie und da im Verborgenen der Goldmacherkunst befleifsigen sollten, möchten wir den Rath ertheilen, diese Kunst zu verlassen und andere Probleme der Chemie zu wählen, bei deren Lösung die Aussicht auf Gewinn ungleich gröfser ist als bei allem Goldmachen. Solch ein Problem z. B. wäre die Umwandlung des Stärkmehls in Rohrzucker, dessen Realisirung, wie fern sie auch noch liegen mag, mindestens mehr Wahrscheinlichkeit hat, als die Verwandlung des Bleis in Gold.

Aldehyd. Der Name Aldehyd ist von seiner Entstehung aus dem Alkohol abgeleitet (*Alcohol dehydrogenatus*).

Formel: $C_4 H_8 O_2$

Zusammensetzung:

4 At.	Kohlenstoff	305,748	55,024
8 At.	Wasserstoff	49,9184	8,983
2 At.	Sauerstoff	200,000	35,993
1 At.	Aldehyd	555,6664	100,000

Dem Volumen nach:

		specif. Gewicht
1 Vol.	Kohlenstoffdampf	0,84279
2 -	Wasserstoffgas	0,13760
½ -	—	0,55130
1 Vol.	Aldehyddampf	1,53169

Der Aldehyd ist eine farblose, wasserhelle, äufserst flüchtige, sehr flüssige Flüssigkeit von eigenthümlichem ätherartigen, erstickenden Geruch. Die Dämpfe desselben bewirken beim Einathmen Brustkrampf. Sein specif. Gewicht ist 0,790; er kocht bei 21,8° C.; das durch den Versuch gefundene specif. Gewicht seines Dampfes ist 1,512; er ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse, ebenso mit Wasser unter Erwärmung mischbar; aus dem wässerigen Gemisch wird er durch Chlorcalcium in Gestalt einer aufschwimmenden Schicht abgeschieden; er ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Werth in historischer Rücksicht wir dankbar anerkennen, wenngleich wir dem Verfasser in dem Endresultat seiner Forschungen keineswegs beistimmen können.

Digitized by Google

Im Sonnenlicht bei Gegenwart von Sauerstoff geht er in Essigsäure über; besonders schnell geschieht dies bei Mitwirkung von Platinschwarz. Er löst Schwefel und Jod ohne Veränderung auf; durch Chlor und Brom scheint er in Chloral und Bromal, unter Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure, verwandelt zu werden. Durch Salpetersäure wird er unter Entwicklung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure zersetzt; beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure scheidet sich augenblicklich eine schwarze kohlige Materie ab.

Der Aldehyd verbindet sich mit wasserfreiem Ammoniak zu einem weifsen, kristallinischen, kampherartigen Körper.

Beim Erwärmen der wässerigen Auflösung mit Kalihydrat oder einem Alkali wird der Aldehyd sogleich in eine braune, harzartige Materie (Aldehydharz) verwandelt. Treibt man seinen Dampf über schwach erhitztes Manganhyperoxyd, so erhält man Essigsäure und Aldehydsäure.

Erwärmt man wässerigen Aldehyd mit Silberoxyd, so wird es augenblicklich und ohne Aufbrausen in Metall und in aldehydsaures Silberoxyd verwandelt, welches in Auflösung bleibt. Das reducirte Silber überzieht die Oberfläche des Gefäfses mit einer spiegelglänzenden Haut. Wird die Auflösung mit so viel Barytwasser vermischt, dass alles Silberoxyd gefällt wird, und nun in der nämlichen Flüssigkeit erwärmt, so geht eine neue und vollständige Reduction des Silberoxyds vor sich, und die Auflösung enthält nun reinen essigsauren Baryt. Gegen salpetersaures Silberoxyd, dem man etwas Aetzammoniak zugesetzt hat, verhält sich der Aldehyd wie gegen Silberoxyd.

Der Aldehyd entsteht aus Aether und Alkohol auf die mannichfaltigste Weise. In dem Artikel Aether ist angeführt worden, dass die Dämpfe von wasserfreiem Aether, durch eine schwach rothglühende Glasröhre getrieben, vollständig in ein brennbares Gas und in einen Körper zerlegt werden, welcher durch Kali in ein braunes Harz verwandelt und durch Schwefelsäure verkohlt wird. Diese Substanz ist Aldehyd. 3 At. Aether $= 3(C_4H_{10}O)$ zerfallen in 1 At. Aldehyd $= C_4H_8O_2$, in 3 At. ölbildendes Gas $= 3(CH_2)$, in 1 At. Sumpfluft $= CH_4$, und in 1 At. Wasser $= OH_2$. In grofser Menge entsteht Aldehyd bei Destillation von wässerigem Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure, gleichzeitig mit Ameisenäther und Essigäther, auch wenn statt des Braunsteins ein chromsaures Salz oder schwefelsaure Chromsäure genommen wird; bei Destillation von Weingeist mit Salpetersäure, es ist in dem Salpeteräther in reichlicher Menge enthalten; ferner wenn Weingeist mit Chlorgas gesättigt wird, wenn Weingeist mit manchen Chloriden, Antimonchlorid, Zinnchlorid etc., erwärmt wird, und bei der Oxydation der Alkoholdämpfe unter Mitwirkung von Platinschwarz, wobei zu gleicher Zeit Acetal gebildet wird. S. Acetal.

Den Aldehyd erhält man in reinem Zustande, wenn seine Ammoniakverbindung (siehe Aldehydammoniak) durch wässerige Säuren zerlegt wird. Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in 3 Th. Wasser, setzt der Auflösung in einem Destillirapparate 3 Th. Schwefelsäure zu, die mit 5 Th. Wasser verdünnt ist, und destillirt $1\frac{1}{2}$ Th. ab. Beim Erwärmen entwickeln sich die Aldehyddämpfe unter Aufbrausen; ihrer grofsen Flüchtigkeit wegen hat man ganz besondere Sorgfalt auf ihre Abkühlung zu verwenden. Der gewonnene wasserhaltige Aldehyd wird in einem wohlverschliefsbaren Gefäfse über groben Stücken Chlorcalcium stehen gelassen und im Wasserbade rectificirt. Man wechselt die Vorlage, so-

Digitized by Google

bald das Wasser im Wasserbade eine Temperatur von 30° erreicht hat; was bei dieser Temperatur übergeht, ist wasserhaltig.

Beim Aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Glasröhren, scheint sich der reine Aldehyd unter Umständen, die bis jetzt nicht näher gekannt sind, von selbst zu zerlegen; es bilden sich darin lange, farblose, durchsichtige prismatische Säulen von starkem Glanze, und ein anderer Theil des Aldehyds scheint in Acetal übergegangen zu seyn. Der kristallisirte Körper ist geruch- und geschmacklos, im Wasser unlöslich, leicht löslich im Weingeist; bei 120° sublimirt er, ohne vorher zu schmelzen, in langen, seidenglänzenden Nadeln. Ueber seine Entstehung bedarf es genauerer Beobachtungen.

Aldehydammoniak. Formel: $C_4 H_8 O_2 + N_2 H_6$

Zusammensetzung:

4 At. C	= 305,750	39,7004
14 At. H	= 87,357	11,3428
2 At. N	= 177,036	22,9874
2 At. O	= 200,000	25,9694
	770,143	100,0000

oder:

1 At. Aldehyd	= 555,668	72,15
2 At. Ammoniak	= 214,474	27,85
	770,142	100,00

Bringt man trocknes Ammoniakgas mit Aldehyd zusammen, so verbinden sich beide sogleich und unter Erwärmung zu Aldehydammoniak. Dies ist nun nicht der gewöhnliche Weg, um diese Verbindung zu gewinnen, denn man benutzt im Gegentheil die Fähigkeit des Aldehyds, mit Ammoniak eine feste, weifse, kristallinische Verbindung einzugehen, um ihn von anderen Materien zu trennen und rein darzustellen. Die Darstellung des Aldehydammoniaks muss demnach der des Aldehyds jederzeit vorausgehen.

Das rohe Acetal, so wie man es durch Chlorcalcium aus dem Destillate, in dem es enthalten ist, abgeschieden hat, ist ein Gemenge von reinem Acetal mit Aldehyd. Daher kommt es nun, dass man bei Sättigung desselben mit trocknem Ammoniakgas eine Menge Kristalle von Aldehydammoniak erhält. Auf diesem Wege ist es von Döbereiner zuerst dargestellt worden. Er hielt diese Kristalle damals, wo man weder das Aldehyd noch die Zusammensetzung des Acetals kannte, für eine Verbindung von Ammoniak mit Acetal.

Man kann ferner Aldehydammoniak erhalten, wenn man Aetherdämpfe durch eine rothglühende, mit Glasstücken angefüllte Glasröhre treibt, und die Producte ihrer Zersetzung gleichzeitig mit trocknem Ammoniakgas in ein passendes Gefäfs mit Aether leitet. Das Aldehydammoniak, welches im Aether nur wenig löslich ist, bekleidet als Kristallkruste die Wände und den Boden des Gefäfses. In 18 Stunden gelingt es, auf diesem Wege 20 — 30 Grammen darzustellen.

Der leichteste und bequemste Weg, sich diese Ammoniakverbindung in jeder Menge zu verschaffen, besteht darin, dass man den durch Destillation von Weingeist, Schwefelsäure und Manganhyperoxyd erhaltenen unreinen Essigäther und Acetalhaltigen Aldehyd mit Ammoniakgas

zusammenbringt. Man verfährt auf folgende Art: Eine Mischung von 2 Th. Weingeist von 80 pCt, 2 Th. Wasser, 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Manganhyperoxyd wird der Destillation unterworfen, die man unterbricht, sobald das Uebergehende anfängt, sauer zu reagiren. Dies findet statt, wenn etwa 3 Th. übergegangen sind. Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewicht von groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums in eine Retorte, und destillirt die Hälfte davon im Wasserbade ab. Das Product wird zum zweiten male über seinem gleichen Gewicht Chlorcalcium abgezogen, so dass man zuletzt 1 Th. von Weingeist und zum Theil von Wasser gänzlich freies Aldehyd erhält.

Diesem unreinen Aldehyd wird sein doppeltes Volum Aether zugesetzt, und die Mischung mit trocknem Ammoniakgas gesättigt. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und es würde ohne äufsere Abkühlung eine grofse Menge Aldehyd sich verflüchtigen. Man hat zwischen dem Apparat, woraus sich das Ammoniakgas entwickelt, und der Flüssigkeit, die man damit sättigen will, eine Sicherheitsflasche mit Aether anzubringen, weil das Gas mit so grofser Begierde absorbirt wird, dass ein Zurücksteigen sonst nicht vermieden werden kann. In dem Mafse, als die Flüssigkeit Ammoniakgas aufgenommen hat, schlagen sich eine grofse Menge Kristalle von Aldehydammoniak nieder. Sobald die Flüssigkeit klar wird und kein Ammoniakgas mehr aufnimmt, wäscht man die Kristalle, um sie ganz rein zu haben, 2 bis 3 mal mit Aether ab, und trocknet sie, indem man sie einige Minuten der Luft aussetzt.

Man kann zuletzt Aldehydammoniak erhalten, wenn man wasserfreien Salpeteräther mit Ammoniakgas sättigt, oder wenn man wasserhaltigen Alkohol mit Chlor unter beständiger Abkühlung sättigt, das Product mit 4 bis 6 Th. Wasser mischt, der Destillation unterwirft, das Destillat unter fortgesetzten Rectificationen über Chlorcalcium so weit von Wasser und Weingeist zu reinigen sucht, bis dass es sich mit Aether ohne Abscheidung einer wässerigen Schicht mischen lässt, und diese Mischung auf die beschriebene Art mit Ammoniakgas sättigt.

Das Aldehydammoniak bildet spitze Rhomboëder, deren Endkantenwinkel ungefähr 85° betragen, und die an den Endkanten häufig durch die Flächen des ersten spitzeren Rhomboëders abgestumpft sind. Die Kristalle sind sehr durchsichtig, farblos, im frischkristallisirten Zustande sehr glänzend; sie besitzen einen eigenthümlichen terpentinähnlichen Geruch, sind sehr flüchtig, leicht entzündlich; sie schmelzen bei 60 — 70° und destilliren bei 100° ohne Veränderung; sie reagiren alkalisch und werden durch Säuren, unter Freiwerden des Aldehyds, leicht zersetzt.

Im Wasser und Alkohol lösen sie sich in jeder Quantität, in kaltem Aether sind sie schwer auflöslich. In Acetal sind sie in der Wärme leicht löslich; man erhält aus dieser Auflösung beim Erkalten besonders schöne Kristalle. An der Luft, schneller im Sonnenlichte, werden die Kristalle gelb, und nehmen einen Geruch nach verbrannter thierischer Substanz an. Werden sie nach dem Gelbwerden trocken im Wasserbade destillirt, so ist das Uebergehende weifses kristallinisches unverändertes Aldehydammoniak, und im Rückstande bleibt ein Ammoniaksalz, wahrscheinlich aldehydsaures Ammoniak.

Erwärmt man eine wässerige Auflösung von Aldehydammoniak mit Silberoxyd, so wird ein Theil davon ohne Aufbrausen zu Metall reducirt, was die Wände des Gefäfses als eine spiegelnde Haut überzieht; es entwickelt sich dabei reichlich Ammoniak, und die Flüssigkeit enthält ein

Digitized by Google

Silbersalz. Vermischt man eine concentrirte Auflösung von Aldehydammoniak in Weingeist mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht häufig ein weifser Niederschlag, welcher durch fortgesetztes Waschen mit Alkohol rein erhalten wird. Seine Zusammensetzung ist C_{16} H_{44} O_{15} N_6 Ag_2, oder aus 4 At. Aldehyd, 4 At. Ammoniak, 1 At. Salpetersäure und 2 At. Silberoxyd. Im Wasser ist dieser Niederschlag leicht löslich, beim Erwärmen der Auflösung entwickelt sich reichlich Aldehyd und Ammoniak, und die Hälfte Silber schlägt sich regulinisch nieder. Wird die Auflösung mit Kupfer und Schwefelsäure erwärmt, so entweicht salpetrige Säure.

Aldehydharz. Wenn man wässerigen Aldehyd oder irgend eine Flüssigkeit, worin dieser Körper enthalten ist, mit Kalihydrat erwärmt, so entsteht sogleich dunkelbraune Färbung, und es schlägt sich von selbst oder durch Zusatz von Wasser oder verdünnten Säuren eine dunkelbraune, harzähnliche Materie nieder, welcher wir, als einem sehr charakteristischen Zersetzungsproduct des Aldehyds, den weniger passenden als bezeichnenden Namen Aldehydharz gegeben haben. Man bemerkt bei der Zersetzung des Aldehyds durch Alkali einen geistigen, und gleichzeitig einen widrigen seifenartigen Geruch. Diese harzähnliche Materie entsteht ferner bei Einwirkung von Kali auf Alkohol und Acetal bei Zutritt der Luft.

Es ist schwer, sich diese Materie rein zu verschaffen, denn sie scheint sich an der Luft fortwährend zu verändern; stets bemerkt man einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und es ist zuweilen der Fall, dass sie sich beim Trocknen von selbst entzündet und wie Feuerschwamm fortbrennt. Diese fortgehende Veränderung ist die Ursache, dass man über ihre Zusammensetzung und über die Art ihrer Bildung aus dem Aldehyd nur wenig weifs. Das Kali, was seine Entstehung bewirkt hatte, enthält eine sehr geringe Menge einer organischen Säure, deren Salze mit alkalischer Basis an der Luft beim Abdampfen braun werden und Silbersalze ohne Aufbrausen reduciren (wahrscheinlich Aldehydsäure: s. d. Artikel).

Erhitzt man Aldehyd mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, schlägt das gebildete Harz mit Wasser nieder und wäscht es mit Wasser aus, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe; wird es aus seinen Auflösungen in Kali mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen, so ist es im Wasser ganz unlöslich; aber, auf diesem Wege dargestellt, verliert es zum Theil seine Auflöslichkeit im Alkohol und Aether. Das mit Wasser aus der alkalischen Auflösung gefällte Harz gab durch die Analyse 65,678 Kohlenstoff, 7,083 Wasserstoff und 27,2387 Sauerstoff. Das mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Harz, durch Auflösen im Weingeist und Verdampfen der Auflösung im Wasserbade bis zum Trocknen gereinigt, lieferte 73,345 Kohlenstoff, 7,7590 Wasserstoff und 18,896 Sauerstoff.

Wenn man Salpeteräther in der Lampe ohne Flamme verbrennt, so setzt sich am Platindraht und in der Vorrichtung, die man zur Verdichtung der Aldehydsäure angebracht hat, eine hellgelbe harzähnliche Substanz ab, welche mit Zischen und Funkenwerfen unter Rücklassung von Kohle verbrennt, im Wasser und Alkohol leicht, und nur wenig im Aether löslich ist. Die Auflösung im Wasser schmeckt bitter, zusammenziehend widrig, riecht nach Ammoniak und röthet Curcumapapier;

Digitized by Google

mit Silber-, Quecksilber- und Platinsalzen vermischt und erwärmt, schlägt sie die Metalle regulinisch nieder; dieser Körper scheint eine Verbindung von Aldehydharz mit Ammoniak zu seyn. Nach einer sehr unvollkommenen Analyse soll derselbe, nach Daniell, 4 At. Kohlenstoff, 4 At. Wasserstoff und 1 At. Ammoniak enthalten.

Aldehyden. Aldehyd wird gebildet, wenn dem Alkohol durch Chlor oder durch einen Oxydationsprocess 4 Atome Wasserstoff entzogen werden.

Denkt man sich den Alkohol als das Hydrat des Aethers, so kann diese Wasserstoffentziehung nur den Aether treffen; daraus ergiebt sich denn für die Constitution des Aldehyds folgende theoretische Zusammensetzung:

$$(C_4\ H_{10}\ O = aq.) - 4\ H = C_4\ H_6\ O + aq. = \text{Aldehyd}$$

Der Aldehyd wäre darnach das Hydrat eines zusammengesetzten Radikals $C_4\ H_6\ O$, welches sich, ähnlich wie der Aether, als das Oxyd einer Kohlenwasserstoffverbindung $C_4\ H_6$ betrachten lässt. Die letztere hat man Aldehyden genannt.

Die wahrscheinlichen Verbindungen des Aldehydens sind folgende:

$C_4\ H_6$ Aldehyden,
$C_4\ H_6\ O$ nicht isolirt,
$C_4\ H_6\ Cl_2$ Chlor-Aldehyden,
$C_4\ H_6\ J_2$ Jod-Aldehyden,
$C_4\ H_6\ Br_2$ Brom-Aldehyden,
$C_4\ H_6\ O + aq.$ Aldehyd,
$C_4\ H_6\ Cl_2 + 2\ Cl\ H$ Oel des ölbildenden Gases,
$C_4\ H_6\ J_2 + 2\ JH$,
$C_4\ H_6\ Br_2 + 2\ Br\ H$,
$C_4\ H_6\ O_2 + aq.$ Aldehydsäurehydrat,
$C_4\ H_6\ O_3 + aq.$ Essigsäurehydrat.

Unter den Producten der Destillation des Holzes hat Scanlan in Dublin neuerlich eine eigenthümliche brennbare, sehr flüchtige Flüssigkeit entdeckt, welche grofsentheils aus Aldehyd besteht. Ueber die Art der Bildung dieses Körpers bei diesem Processe hat man bis jetzt nur Vermuthungen.

Aldehydsäure (Lampensäure, Aethersäure).

Wahrscheinliche Formel: $C_4\ H_6\ O_2 + aq. = C_4\ H_8\ O_3$

Diese Säure ist von H. Davy bei seinen Versuchen über die Lampe ohne Flamme beobachtet, von Faraday, und hauptsächlich von Daniell, näher untersucht worden.

Wenn man Aether sehr häufigen Destillationen unterwirft, so dass seine Dämpfe bei erhöheter Temperatur mit Sauerstoff in Berührung kommen, wenn man seine Dämpfe mit Luft durch erhitzte Glasröhren gehen oder ihn tropfenweis auf einen über 120° heifsen festen Körper fallen lässt, so bemerkt man einen reizenden, unangenehmen Geruch, welcher von Aldehydsäure herrührt. In grofser Menge erhält man diese Säure, wenn man unter eine grofse Glasglocke, von welcher die Luft

Digitized by Google

nicht ganz abgeschlossen ist, eine Schale mit Aether stellt, und über derselben 3 bis 4 spiralförmig gewundene feine Platindrähte aufhängt. Wenn diese Drähte im glühenden Zustande unter die Glocke gebracht werden, so glühen sie fort, so lange noch unverzehrter Aether vorhanden ist. Man kann auch über die Glocke, wenn sie oben offen und weit genug ist, einen Helm und Kühlapparat anbringen. Bei dieser Verbrennung ohne Flamme wird nun hauptsächlich Wasser und Aldehydsäure gebildet. Beide verdichten sich an den Wänden der Glocke, und fliefsen in das untergestellte Gefäfs zurück. Alkohol liefert unter diesen Umständen diese Säure ebenfalls, obwohl in geringerer Menge. Sie entsteht ferner, wenn man wässerigen Aldehyd mit Silberoxyd erwärmt, unter Reduction von einem Theil des Oxyds. Aus Aether entsteht diese Säure, indem er 2 At. Wasserstoff abgiebt, unter Aufnahme von 2 At. Sauerstoff, und aus Aldehyd, indem dieser 1 At. Sauerstoff aufnimmt. Bei Destillation mancher vegetabilischer Substanzen mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure scheint sich ebenfalls Aldehydsäure zu bilden.

So wie man diese Säure bei Anwendung der Lampe ohne Flamme erhält, stellt sie eine farblose, klare, sauer schmeckende Flüssigkeit dar; ihre Dämpfe sind stechend, reizen die Augen zu Thränen, und fallen beim Einathmen sehr beschwerlich. Frisch bereitet, scheint sie freien Aldehyd zu enthalten, welcher beim gelinden Erwärmen entweicht; Daniell erhielt ein nicht saures Destillat, das mit blauer Flamme brannte, einen erstickenden Geruch und rauhen Geschmack besafs; sie zerlegt die kohlensauren Salze, und wird durch Salpetersäure in Kleesäure (?), und durch Schwefelsäure, unter Fällung einer schwarzen, flockigen Materie, zersetzt.

Erwärmt man Aldehydsäure mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd, so gesteht die Flüssigkeit unter Reduction von einem Theil des Oxyds zu kristallinischem essigsauren Quecksilberoxydul oder Silberoxyd. Aus seiner Auflösung wird das Gold beim Erwärmen mit Aldehydsäure zu Metall reducirt, welches die innere Wand des Gefäfses als spiegelnde Haut überzieht; ähnlich wirkt die Säure auf salpetersaures Silberoxyd. Mit Manganhyperoxyd erwärmt, entwickelt die Säure unter Aufbrausen kohlensaures Gas (Daniell).

Aldehydsaure Salze (Lampensaure Salze).

Zusammensetzung der analysirten Salze (Daniell):

	Säure	Base
Aldehydsaurer Baryt	39,5	60,5
	40,2	59,8
Aldehydsaures Natron	62,1	37,9

Die aldehydsauren Salze erhält man durch directe Verbindung der Säure mit den entsprechenden Oxyden. Die Salze mit alkalischer Basis werden beim Abdampfen braun; sie sind leicht auflöslich, meistens zerfliefslich, schwer kristallisirbar; trocken erhitzt, schwärzen sie sich unter Entflammung, und glimmen fort wie Kohle. Vermischt man ein aldehydsaures Alkali mit Gold-, Platin-, Quecksilber- oder Silbersalzen, so entstehen Niederschläge, die beim Erwärmen ohne Gasentwicklung zu Metall reducirt werden. Aldehydsaures Quecksilber liefert beim trocknen Erhitzen unter Aufbrausen Metall, Essigsäure und Kohlensäure (?) (Daniell).

Digitized by Google

Aldehydsaures Bleioxyd ist leicht kristallisirbar.

Da die bis jetzt untersuchten aldehydsauren Salze Gemenge sind mit essigsauren, so ist die nähere Beschreibung ihrer Eigenschaften zwecklos.

Alembicus. Der lateinische Name für den Helm einer Destillirblase. Daraus ist das französische Wort *Alembic* oder *Alambic* entstanden, welches indess nicht dieselbe Bedeutung hat, sondern einen gläsernen Destillirapparat bezeichnet, bestehend aus einem Kolben und einem Helm. Gewöhnlich ist dieser Apparat aus einem Stück geblasen, und dann der Helm, zum Einschütten der zu destillirenden Substanz, oben mit einem Tubulus versehen. Gegenwärtig ist der Alambic aufser Gebrauch.

Alembrothsalz (Salz der Weisheit). Eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Ammoniumchlorid (s. Quecksilberchlorid). Die lange bekannte Eigenschaft des Salmiaks, den ätzenden Sublimat im Wasser ausnehmend löslich zu machen, ist die erste Veranlassung zur Entdeckung dieser Doppelverbindung gewesen. Das Quecksilberchlorid, welches zu seiner Auflösung 18 Th. Wasser von 15° bedarf, löst sich in seinem gleichen Gewicht, wenn Salmiak zugesetzt wird.

Durch Abdampfen einer Auflösung von beiden Chloriden erhält man zuerst Kristalle von Salmiak, später bilden sich farblose, durchsichtige rhomboïdische Kristalle von Alembrothsalz. Diese Verbindung, oder vielmehr ein Gemenge von Salmiak und Quecksilbersublimat, dient zur Darstellung des weifsen Quecksilberpräcipitates (s. Quecksilberpräcipitat, weifser).

Algarothpulver (Basisch salzsaures Antimonoxyd. — Englisches Pulver. — Lebensmerkur). Wenn man Antimonchlorür mit Wasser mischt, so entsteht ein dicker, weifser, käseähnlicher Niederschlag, welcher, ausgewaschen und getrocknet, das Algarothpulver der Alten darstellt; es ist eine Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonchlorür, in sehr wechselnden Verhältnissen; es dient zur Darstellung eines reinen Antimonoxyds und des Brechweinsteins. Man hat bei seiner Darstellung auf einige Umstände Rücksicht zu nehmen, wenn man es möglichst vortheilhaft und ungefärbt erhalten will. Im Fall nämlich das Antimonchlorür viel freie Säure enthält, bleibt eine grofse Menge Algarothpulver in Auflösung, und wenn zu der Mischung eine zu grofse Menge Wasser zugesetzt wird, so verschwindet ein Theil des Niederschlags wieder.

Am zweckmäfsigsten wird sehr fein gepulvertes käufliches Antimonsulfür (Schwefelantimon) mit concentrirter käuflicher Chlorwasserstoffsäure gekocht, wobei Schwefelwasserstoffsäure entweicht, bis diese nichts mehr aufzulösen vermag. Die gesättigte Auflösung wird nach dem Erkalten langsam mit kleinen Portionen Wasser versetzt, bis sie anfängt, sich weifslich zu trüben; sie wird nun filtrirt, und die klare durchlaufende Flüssigkeit mit ihrem 5 bis 10fachen Volum Wasser vermischt; es entsteht ein blendendweifser Brei, der auf einem Filter oder durch Aufgiefsen von Wasser und Absetzen so lange gewaschen wird, bis das aufgegossene Wasser nicht mehr sauer reagirt. Nach dem Trocknen des Niederschlags hat man das Algarothpulver als ein weifses, schweres, nicht kristallinisches Pulver, welches beim Erhitzen Antimonchlorür abgiebt und leicht

Digitized by Google

schmelzbares Antimonoxyd zurücklässt; je weiter das Waschen fortgesetzt wird, um so mehr vermindert sich der Gehalt an Chlorür. Mit löslichen kohlensauren Alkalien behandelt, wird ihm alles Chlor entzogen, und es bleibt in diesem Fall reines Antimonoxyd.

Bei der Auflösung des Antimonsulfürs in Chlorwasserstoffsäure bleibt stets in der Flüssigkeit Schwefelwasserstoffsäure zurück, welche man entfernen muss, indem sonst der Niederschlag eine schmutzig gelbrothe Farbe und eine ausnehmende Neigung erhält, kristallinisch zu werden. Auf dem angegebenen Wege wird durch den Zusatz von etwas Wasser, so dass sehr wenig Algarothpulver gefällt wird, die Schwefelwasserstoffsäure entfernt, und die Verdünnung erlaubt auch, die ätzende saure Auflösung durch Filtration klar zu erhalten.

Wenn man dieser Auflösung Wasser bis zur vollständigen Fällung zusetzt, und den Niederschlag einige Stunden in der Flüssigkeit stehen lässt, so verwandelt er sich in blättrige, glänzende Kristalle. Gießt man das Antimonchlorür in Wasser, das mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt ist, so entsteht ein gelbrother Niederschlag, der beim Kochen theilweise verschwindet; filtrirt man die kochende Auflösung von dem Rückstande ab, so setzen sich daraus beim Erkalten rothe Kristalle ab.

Wird das frisch gefällte Algarothpulver in der Flüssigkeit, mit der es vermischt ist, gekocht, so verliert es seine flockige Beschaffenheit; es wird körnig kristallinisch; aus der heißen Flüssigkeit setzen sich nach dem Erkalten sehr glänzende kleine Kristalle ab. Alles dieses scheint Verbindungen in festen Verhältnissen anzudeuten. Nach den Untersuchungen von Duflos enthält mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschenes Algarothpulver 90 pCt. Oxyd, nach anderen 92 bis 94 pCt. Alle Chemiker stimmen darin überein, dass sich durch fortgesetztes Waschen mit kaltem und heißem Wasser das Chlor bis auf kleine Spuren entfernen lässt. Nach den neuesten Versuchen von Johnston ist das kristallinische Algarothpulver eine Verbindung von 9 At. Antimonoxyd mit 2 At. Antimonchlorür, und enthält in 100 Theilen 11,32 Chlor, 76,6 Antimon und 12,08 Sauerstoff.

Alixiakampher. Unter diesem Namen hat Nees von Esenbeck d. J. die zuweilen auf der inneren Seite der Rinde von *Alixia aromatica* vorkommenden Kristalle als einen eigenthümlichen Stoff in die Chemie eingeführt. Diese Kristalle sind weiß, haarförmig, von schwach aromatischem Geschmack und angenehmem Alixiageruch. Sie sublimiren, bis 60 oder 70° R. erwärmt, ohne Schmelzung unzersetzt, werden in höherer Temperatur flüssig und in eine braune Substanz umgewandelt. Sie lösen sich in kaltem Wasser nicht, wohl aber in warmem; die Lösung reagirt nicht auf Lackmus, neutralisirt auch nicht Alkalien, und setzt, bei 35 bis 40° R. abgedunstet, die Kristalle wieder unverändert ab; ebenso verhält sich das angenehm riechende Destillat dieser Lösung. Weingeist von 80 Procent, Aether, Terpenthinöl, Essigsäure, ätzendes und kohlensaures Kali, so wie Aetzammoniakflüssigkeit lösen diesen Kampher leicht; von Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht wird er aber nicht gelöst, sondern blos gelb gefärbt.

Alizarin (*Alizarine*). Farbestoff aus Krappwurzel. Von Robiquet und Colin entdeckt. Der Name ist von Ali-zari, Bezeichnung des Krapps im Orient und Handelsausdruck für ungemahlenen Krapp, hergeleitet.

Digitized by Google

Das Alizarin bildet durchsichtige, gelbrothe oder rothe, 4seitige seidenglänzende Nadeln und Blättchen, die sich im Wasser in geringer Menge und leicht im Alkohol (in 210 Th. bei 12° Zenneck) mit rosenrother Farbe lösen; es löst sich ebenfalls in Aether (nach Zenneck in 160 Th. bei 12°) mit goldgelber Farbe; die Lösungen besitzen, nach Zenneck, eine saure Reaction; Alkalien nehmen es mit violetrother Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser roth wird; es ist ohne Rückstand sublimirbar, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, durch Wasser mit brauner Farbe fällbar. Wenn man Alizarin mit einigen Tropfen Alkohol einrührt, in kochendem, ganz kalkfreien Wasser auflöst und in diese heifse Flüssigkeit mit Thonerde- oder Eisensalzen gebeizte Zeuge bringt, so nehmen sie alle Farbennüançen an, welche der Krapp giebt, die an Lebhaftigkeit und Schönheit noch die gewöhnlichen Krapprothe übertreffen, und an Haltbarkeit nicht nachstehen (*Robiquet Annales de Chimie et de Physique, T. L. p.* 163). In Hinsicht auf die Zusammensetzung des Alizarins weifs man weiter nichts, als dass es keinen Stickstoff enthält (Zenneck).

Wenn man 1 Th gepulverten Krapp mit ½ bis 1 Th. concentrirter Schwefelsäure nach und nach befeuchtet, so dass sich das Gemisch nicht über 70° erhitzen kann, so erhält man eine braune, kohlige Masse, in welcher der rothe Farbestoff des Krapps unverändert enthalten ist. Wird die Schwefelsäure durch sorgfältiges Waschen mit Wasser entfernt, und die trockne schwefelsaure Krappkohle bei gelinder Wärme erhitzt, so sublimiren eine Menge seidenglänzender rother Büschel von Alizarin. Diese Sublimation geht bei einer Temperatur vor sich, in welcher Papier sich noch nicht bräunt.

Durch Zersetzung von Krapplack mit saurem schwefelsauren Kali, Ausziehung mit Weingeist und Verdampfung des letzteren erhielt L. Gmelin ein rothbraunes Pulver, welches sich beim Erhitzen grofsentheils in pomeranzengelben Nadeln sublimirte. Nach Zenneck kann man geradezu gepulverten Krapp mit Aether ausziehen, durch Destillation des Auszugs den Aether wiedergewinnen, und durch Sublimation des Rückstandes reines Alizarin erhalten. Auch erhielt L. Gmelin durch Erhitzen von gepulvertem Krapp in einem Strome Wasserstoffgas Spuren kristallisirten Alizarins.

Dan. Köchlin erklärt das Alizarin für eine farblose, harzartige Materie, welche einem Gehalte von etwas Farbestoff ihre färbenden Eigenschaften verdanke. Diese Meinung ist bis jetzt durch keine entscheidenden Versuche gerechtfertigt worden. An der Präexistenz des Alizazarins in dem Krapp kann man wohl nicht zweifeln, da man durch Behandlen eines weingeistigen Extracts von Krapp mit Aether, und Verdampfen der ätherischen Lösung, Alizarin in deutlichen Kristallen erhalten kann. Man erhält übrigens nach allen beschriebenen Methoden kaum $^1/_{1000}$ vom Gewichte des Krapps an Alizarin. (S. übrigens Krapproth.)

Alkahest. Die Alchymisten bezeichneten hiermit ein hypothetisches Auflösungsmittel für alle Körper ohne Unterschied. Helmont gab dem kohlensauren Kali, was nach Verpuffung von Salpeter mit Kohle erhalten wird, den Namen Alkahest.

Alkalesciren nannte man früher bei der Fäulniss stickstoffhaltiger Materien den Punct, wo Ammoniak sich zu entwickeln anfing, oder man

Digitized by Google

bezeichnete damit organische Materien, bei welchen, während sie in Fäulniss übergehen, Ammoniak als Zersetzungsproduct auftritt.

Alkali, Alkalien. Unter Alkalien begreift man im weitesten Sinne eine Klasse von Salzbasen, die sich durch ihre Löslichkeit im Wasser oder Weingeist vor den andern auszeichnen. Viele dieser Basen kommen in Vegetabilien vor und enthalten alle Elemente organischer Substanzen. Man nennt diese, organische Alkalien, Alkaloide. Man kennt davon folgende: Atropin, Aricin, Brucin (Xaniramin), Chinin, Cinchonin, Codein, Colchicin, Coniin, Corydalin, Daturin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Morphin, Nicotin, Solanin, Strychnin, Veratrin. Sie sind meistens nicht im Wasser, ohne Ausnahme im Weingeist löslich.

Zu den anorganischen Alkalien rechnet man eine Verbindung von Stickstoff mit Wasserstoff, das Ammoniak. Ferner die folgenden Metalloxyde: Bariumoxyd (Baryt), Kaliumoxyd (Kali), Calciumoxyd (Kalk), Lithiumoxyd (Lithion), Natriumoxyd (Natron), Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde), Strontiumoxyd (Strontian).

Zu dem allgemeinsten Charakter eines jeden Alkali's gehört die Fähigkeit, geröthetes Lackmuspapier blau, Curcuma braun oder braunroth, und manche andere Pflanzenpigmente, wie das der Rosen und Veilchen, grün zu färben; eine andere Haupteigenschaft der Alkalien ist, dass sie die Säuren vollkommen neutralisiren, in der Art, dass ihre Salze auf Pflanzenpigmente keine Wirkungen mehr ausüben. Es ist wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass die meisten Metalloxyde diese Eigenschaften zeigen würden, wenn sie, wie die Alkalien, in Wasser oder Weingeist auflöslich wären; man weifs wenigstens, dass einige basische Salze in ihren Auflösungen sich gerade so verhalten, wie Auflösungen von Alkalien. Basisch essigsaures Bleioxyd bräunt z. B. Curcumapapier, und färbt geröthetes Lackmuspapier wieder blau. Gerade diesen Unterschied hat man aber benutzt, um sie in diese leicht erkennbaren Abtheilungen zu scheiden.

Der Begriff eines Alkali's ist ursprünglich von den Eigenschaften des Kali's, Natrons und Ammoniaks, die man am frühesten kannte, abgeleitet worden, daher noch viele Ausdrücke damit zusammenhängen. Kali und Natron in concentrirter Auflösung zerstören die Haut, entwickeln aus dem Speichel, wenn man sie auf die Zunge bringt, Ammoniak, woher es kommt, dass man ihnen einen urinösen (ammoniakalischen) Geschmack beigelegt hat. Man sagt also, ein Körper besitzt einen alkalischen Geschmack, wenn er sich in dieser Hinsicht wie Kali und Natron verhält.

Kali, Natron, Ammoniak werden zuweilen noch eigentliche oder reine Alkalien, im Gegensatz zu alkalischen Erden oder erdigen Alkalien, unter die Baryt, Kalk, Magnesia, Strontian gerechnet werden, genannt. Der Hauptunterschied zwischen beiden liegt darin, dass die kohlensauren Salze der letzteren, also kohlensaurer Baryt, Kalk, Magnesia, Strontian, im Wasser unlöslich sind, während die Verbindungen der Kohlensäure mit Ammoniak, Kali und Natron sich leicht im Wasser lösen. Man hat also unter den anorganischen Alkalien zwei Gruppen, die der Alkalien und der alkalischen Erden. Diese Bezeichnung ist weder scharf noch systematisch, da sie aber viele Bequemlichkeit gewährt, so hat sie sich nach und nach eingebürgert. Das

Digitized by Google

Lithion ist eine neue Entdeckung; es steht in seinen Eigenschaften zwischen beiden Gruppen.

Das Wort Alkali ist arabischen Ursprungs; *Al* ist der arabische Artikel, *Kali* bedeutet Aschensalz. Früher wurde das Kali vegetabilisches Alkali, das Natron Mineral-Alkali genannt. Das Ammoniak nannte man flüchtiges Alkali, im Gegensatz zu den anderen, dem gewöhnlichen Begriff nach feuerbeständigen, fixen Alkalien. Ueber die organischen Alkalien s. Basen, organische.

Alkaligen. Von Alkali und γενεω, alkalibildender Stoff. Mit diesem Namen, der in der Chemie keinen Eingang gefunden hat, wurde der Stickstoff bezeichnet; er ist von seiner Verbindung mit Wasserstoff, dem Ammoniak, einem Alkali, hergeleitet.

Alkalimetall. Unter den anorganischen Alkalien sind Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk, Strontian und Magnesia Oxyde; die Metalle nun, die Grundlagen dieser Oxyde, werden häufig mit Alkalimetallen, im Gegensatz zu den schweren Metallen, bezeichnet. Man macht auch hier den Unterschied von reinen Alkalimetallen, womit man Kalium, Natrium, Lithium meint, und Metallen der erdigen Alkalien, womit Barium, Calcium, Magnesium und Strontium bezeichnet wird. Die Alkalimetalle nennt man auch leichte Metalle. (S. Metalle.)

Alkalimeter. Bekanntlich enthält die Pottasche aufser ihrem Hauptbestandtheil, dem kohlensauren Kali, noch verschiedene andere Salze, vorzugsweise schwefelsaures Kali und Chlorkalium; ferner kieselsaures, phosphorsaures und mangansaures Kali, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaure Kalkerde, so wie auch Kieselerde, Eisenoxyd, Wasser u. s. w. Alle diese Stoffe verringern natürlich den Werth der Pottasche, und da ihr Mengenverhältniss, je nach der Holzgattung, durch deren Einäscherung die Pottasche gewonnen ward, verschieden ist, einige von ihnen auch wohl bisweilen absichtlich hinzugefügt werden, so ist es natürlich für die technische Benutzung dieses Products von Wichtigkeit, den Gehalt desselben an kohlensaurem Kali oder den ihm entsprechenden an reinem Kali zu kennen. Eine eigentliche Analyse würde am sichersten zum Zweck führen, wäre aber für den Fabrikanten zu umständlich. Deshalb hat Descroizilles ein Instrument angegeben, mittelst dessen auch der minder Geübte diese Aufgabe schnell und ohne Rechnung lösen kann. Dies ist das Alkalimeter [*Annales de chimie* (1806) *T. LX, p.* 17].

Die Einrichtung dieses Instruments wird aus Folgendem erhellen: Man denke sich einen Glascylinder, 8 bis 9 Zoll hoch, 7 bis 8 Linien weit, oben mit einem Ausguss und unten mit einem Fufs versehen, in 100 gleiche Raumtheile oder Grade getheilt, und diese von oben nach unten numerirt. Man denke sich ferner in diesem Cylinder 1,04 Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure, d. h. die zur Sättigung von 1 Gewichtstheil reinen wasserfreien Kali's erforderliche Menge, gemischt mit so viel Wasser, als zur genauen Füllung jener 100 Raumtheile erforderlich ist. Wenn man nun von der zu prüfenden Pottasche 1 Gewichtstheil in heifsem Wasser auflöst und zu der Lösung nach und nach so viel von jener verdünnten Säure (Probesäure) hinzusetzt, bis vollkommene Sättigung eingetreten ist, so wird offenbar das Volum der dazu

Digitized by Google

verbrauchten Säure den Kaligehalt des kohlensauren Kali's der Pottasche anzeigen, jeder Grad von der Probesäure nämlich ein Procent Kali.

Dies ist die Idee des Alkalimeters. Damit die Angaben desselben genau werden, muss natürlich die Schwefelsäure gehörig verdünnt seyn, und, wenn sie einen bestimmten Grad von Verdünnung haben soll, muss ferner zwischen den Gewichtstheilen und den Raumtheilen des Cylinders eine gewisse Beziehung festgesetzt werden. Descroizilles nimmt als Gewichtseinheit 5 Gramme an, und macht jeden Grad seines Instruments gleich 0,5 Kubikcentimeter oder gleich dem Raume von 0,5 Gramme Wasser. Hienach besteht dann seine Probesäure aus ungefähr 9 Th. Wasser und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, von welcher letzteren er übrigens unrichtigerweise annimmt, sie sättige genau 1 Th. reinen Kali's. Das obengenannte Verdünnungsverhältniss ist natürlich nicht gerade wesentlich für das Instrument, eben so wenig als die Einrichtung desselben für französisches Maafs und Gewicht.

In neuerer Zeit ist das Alkalimeter in mehren Punkten von Gay-Lussac vervollkommnet worden (*Annales de chimie et de physique, T. XXXIX. p.* 337.), wodurch aber auch freilich der Gebrauch desselben eine gröfsere Umständlichkeit erlangt hat. Die Verbesserungen betreffen vier Punkte: 1) die Bereitung und Abmessung der Probesäure; 2) die Vorrichtung der zu prüfenden Pottasche; 3) die Verfertigung des Lackmuspapiers zur Bestimmung der Neutralisation, und endlich 4) den Process des Neutralisirens selbst.

Was zunächst die Probesäure betrifft, so wendet auch Gay-Lussac zum Sättigen der Pottasche verdünnte Schwefelsäure an, und zwar eine so verdünnte, dass sie bei 15° C. in tausend Kubikcentimetern (1 Liter) genau 100 Grm. Schwefelsäure von 1,8427 bei 15° C. enthält *). Dies erreicht man auf zweierlei Art. Entweder wägt man bei 15° C. und unter 0^m,76 Luftdruck 100 Grm. jener concentrirten Schwefelsäure und 962,09 Grm. Wasser ab und vermischt sie, wo sie dann, wenn sie nach der Vermischung wieder bis 15° C. erkaltet sind, genau den Raum von 1000 Grm. destillirten Wassers oder von einem Liter einnehmen. Oder man misst bei 15° C. von jener Schwefelsäure 54,268 Kubikcentimeter ab, die bei dieser Temperatur genau 100 Grm. wiegen, und vermischt sie mit so viel Wasser, dass die Mischung bei 15° C. gerade ein Liter füllt. Zu diesen Abmessungen bedarf man zweier kolbenförmiger Gläser, die bis zu einem fein eingeritzten Strich auf ihren engen Hälsen, das eine 54,268 und das andere 1000 Kubikcentimeter fassen. Die Einführung der Schwefelsäure in den kleineren Kolben geschieht mittelst eines fein ausgezogenen Trichterchens, und, wenn zu viel hineingeschüttet seyn sollte, hat man den Ueberschuss mittelst eines kleinen Stechhebers wieder fortzuschaffen. Die Vermischung der Säure mit dem Wasser muss, wegen der dabei stattfindenden Erhitzung, welche leicht ein Zerspringen des Glases bewirken kann, natürlich mit Behutsamkeit geschehen. Es muss erst die Hälfte des abgewägten oder abgemessenen Wassers in eine Flasche geschüttet werden, dann nach und

*) Besitzt man keine Schwefelsäure von dieser Concentration, so verschafft man sich dieselbe, wenn man von der im Handel vorkommenden Säure ungefähr ein Viertel abzieht. Der Rückstand hat die verlangte Stärke. Bei dieser Destillation muss man die Retorte nur bis zu zwei Drittel füllen, den Hals derselben bis in die Mitte der Vorlage stecken, und, damit die Säure beim Kochen nicht aufstofse, in diese etwas aufgerollten Platindraht legen.

Digitized by Google

nach unter Umschwenken die Schwefelsäure, und zuletzt portionenweise die letzte Hälfte des Wassers, nachdem man mit jeder Portion das Kölbchen, worin die Schwefelsäure befindlich war, wohl ausgespült hat. Die so bereitete Probesäure wird in einer Flasche aufbewahrt. Will man einen Versuch anstellen, so bedient man sich des auf Taf. I Fig. 18 abgebildeten Maafskännchens, das in hundert halbe Kubikcentimeter getheilt ist, und füllt dasselbe bis zum Nullpunkte der Theilung mit der Probesäure. Diese 100 Abtheilungen enthalten dann genau 5 Grm. concentrirter Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,8427 bei 15° C., und diese erfordern zu ihrer Sättigung genau 4,807 Grm. reinen wasserfreien Kali's.

Zur Anstellung einer Probe hätte man nun hienach von der zu prüfenden Pottasche 4,807 Grm. abzuwägen. Da indess zur Abwägung einer so geringen Menge eine sehr empfindliche Wage erforderlich ist, man dabei auch leicht bedeutende Fehler begehen kann, so zieht Gay-Lussac es vor, das Zehnfache der angegebenen Quantität, nämlich 48,07 Grm. Pottasche, abzuwägen, und diese dann in so viel Wasser aufzulösen, dass die Lösung den Raum von 500 Kubikcentimetern oder einem halben Liter einnimmt. Dies bewerkstelligt man mittelst eines Glascylinders, der, bei senkrechter Stellung, bis zu einem eingeritzten Strich, genau ein halbes Liter fasst. In diesen schüttet man erst die 48,07 Grm. Pottasche, dann ungefähr ein Viertel-Liter Wasser, und zuletzt, nachdem man durch Umrühren mit einem Glasstab (oder besser noch mit einem Rührstab, einem Stab, der in der Quere ein Scheibchen trägt) die Lösung bewirkt und darauf den Stab herausgezogen hat, so viel Wasser, dass die Oberfläche der Lösung in ihrer Mitte genau den Strich berührt. Dann vollendet man die Mischung durch abermaliges Umrühren. Sollte die Pottasche beim Auflösen so viel Rückstand geben, dass derselbe merklich auf das Volum der Lösung einwirkte, so muss diese filtrirt werden. Man hat dann in einem andern Becher die Pottasche in etwa ein Viertel-Liter Wasser zu lösen, die Lösung in das Litermaafs hineinzufiltriren, und dann den Rückstand auf dem Filter mit so viel Wasser auszuwaschen, bis die Lösung wieder genau ein Liter einnimmt *).

Von der auf die eine oder andere Weise bereiteten Pottaschenlösung hebt man mittelst der Saugröhre Taf. I. Fig 19, die bis zu dem eingeritzten Strich *hh* 50 Kubikcentimeter fasst, genau den zehnten Theil ab, und bringt diesen in einen andern Glasbecher, wo man, wie sogleich näher angegeben werden wird, die Sättigung derselben mit der Probesäure vollzieht.

Zuvor ist noch zu bemerken, dass die Pottasche selten überall von gleichförmiger Beschaffenheit ist; man muss also Stücke aus verschiedenen Theilen ihrer Masse nehmen, sie zerreiben und vermischen, um von diesem Gemeng die erforderlichen 48,07 Grm. abzuwägen.

Zur Verfertigung des Lackmuspapiers, mit dem man den Punkt der Neutralisation ermittelt, nimmt man Briefpapier und bestreicht dasselbe auf einer Seite mittelst eines Pinsels mit der Lackmuslösung, bereitet durch Digestion von zwei bis drei Lackmusstücken mit ein Zehntel-

*) Hätte man Holzasche zu prüfen, so müsste man diese etwa zehn Minuten mit einem Viertel-Liter Wasser sieden, und die Lösung auf angegebene Weise filtriren. Da die Holzasche sehr arm an Kali ist, so thut man wohl, das Doppelte der oben vorgeschriebenen Menge anzuwenden.

Digitized by Google

Liter Wasser. Ist die Farbe des Papiers nach einmaliger Bestreichung nicht dunkel genug, so trägt man von der Lösung noch ein oder zwei Mal auf. Um das Papier recht empfindlich zu machen, muss man aber das überschüssige Alkali, welches die Lackmustinctur immer enthält, durch vorsichtigen Zusatz einer sehr kleinen Menge Schwefelsäure abstumpfen, wobei natürlich die blaue Farbe nicht verschwinden darf. Die Lackmuslösung muss übrigens frisch bereitet seyn, da sie sich, bei wochenlangem Stehen, selbst in verschlossenen Gefäfsen zersetzt.

Zum Behufe des Neutralisirens der Pottaschenlösung bringt man von ihr mittelst der Saugröhre (Fig. 19) 50 Kubikcentimeter, enthaltend 4,807 Grm. Pottasche, in einen Glasbecher, bläst gegen den Rand desselben die Röhre aus, damit nichts darin bleibe, färbt die Lösung durch Zusatz von Lackmustinktur blau, setzt, um die Farbe besser unterscheiden zu können, den Becher auf ein Stück weifses Papier, und fügt nun aus dem Maafskännchen (Fig. 18), die bis zum Nullpunkte mit der Probesäure gefüllt seyn muss, so viel von dieser hinzu, bis die Sättigung erfolgt ist.

Beim Neutralisiren hält man den Becher in der einen und das Maafskännchen in der andern Hand, fügt aus letzterem die Säure in kleinen Dosen hinzu, und schwenkt dabei den ersteren abwechselnd im Kreise herum. Anfangs ändert sich die blaue Farbe der Pottaschenlösung nicht (indem die aus einem Theile des kohlensauren Kali's entwickelte Kohlensäure sich auf den andern begiebt und doppelt kohlensaures Kali bildet); so wie man aber $^{11}/_{20}$ der Sättigung erreicht hat, wird die Flüssigkeit durch die in ihr frei gewordene Kohlensäure weinroth. Nun muss man mit dem Zusatz der Probesäure vorsichtig verfahren, und sobald dieselbe kein Aufbrausen, sondern blofs eine schwache Kohlensäureentwicklung bewirkt, nicht mehr als zwei Tropfen auf einmal hinzusetzen, und jedesmal mit einem in die Lösung gebrachten Glasstab einen Strich auf ein Stück Lackmuspapier machen. So lange man den Sättigungspunkt nicht überschritten hat, wird der anfangs rothe Strich wieder blau; so wie man aber zu viel Säure hinzugesetzt hat, bleibt der Strich auch nach dem Trocknen roth, und zugleich nimmt die Flüssigkeit eine zwiebelrothe Farbe an *).

Um den Sättigungspunkt noch genauer zu bestimmen, übersättigt man die alkalische Lösung ein wenig, indem man noch einige Male jedes Mal zwei Tropfen (entsprechend $^1/_4$ Maafs des Kännchens) hinzufügt und nach jedem dieser Zusätze einen Strich auf dem Lackmuspapiere macht. Nun misst man am Kännchen die Zahl der verbrauchten Maafse (halbe Kubikcentimeter) Säure ab, und von dieser Zahl subtrahirt man so viele

*) Die Farbenwandlung einer mit Lackmus gebläuten Alkalilösung kann einigermafsen über den Grad ihrer Aetzbarkeit entscheiden. Bei reiner Alkalilauge geht das Blau bei begonnener Sättigung plötzlich in Zwiebelroth über. Wenn einfach kohlensaures Kali in etwa 40 Th. Wasser gelöst ist, bleibt die Kohlensäure fast gänzlich in der Flüssigkeit, bis $^{11}/_{20}$ des Kali's gesättigt sind; bei diesem Punkte wird das Aufbrausen lebhaft, die blaue Farbe geht in die weinrothe über, und bleibt so bis zur vollständigen Sättigung, wo sie zwiebelroth wird. Eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kali endlich wird schon beim ersten Zwanzigstel von der zu ihrer Sättigung erforderlichen Menge Schwefelsäure weinroth, und bleibt so, bis der Sättigungspunkt überschritten ist. Eine Kalilösung also, die erst, wenn sie zu $^{16}/_{20}$ gesättigt wäre, weinroth würde, enthielte hienach ungefähr zur Hälfte ätzendes und zur Hälfte kohlensaures Kali.

Digitized by Google

und noch ein Viertelmaafs mehr, als man bleibend rothe Striche hat. Hätte man z. B. vier bleibend rothe Striche, so würde man von der abgelesenen Anzahl Maafse ¼ abziehen müssen. Der Grund hiervon ist der, dass die Menge von schwefelsaurem Kali, welche sich beim Sättigen einer guten Pottasche bildet, die Reaction der freien Säure auf das Lackmuspapier in dem Grade verzögert, dafs zwei Tropfen (entsprechend ¼ Maafs des Kännchens) im Ueberschuss noch keine bleibende Röthung bewirken.

Nach dieser Correction giebt dann die Zahl der verbrauchten und an der Skale des Kännchens abgelesenen Maafse (halbe Kubikcentimeter) Säure den Kaligehalt des kohlensauren Kali's der Pottasche in Procenten des Gewichtes dieser letzteren an.

Zur gröfseren Sicherheit kann man den Versuch wiederholen, was wenig Zeit erfordert, da man die zur Sättigung nothwendige Menge Säure schon bis auf einige Hundertel kennt.

Stellt man die Proben auf angegebene Weise mit Sorgfalt an, so kann man den Kaligehalt bis auf vier Tausendstel genau ermitteln.

Nach obigem (oder eigentlich dem älteren Descroizilles'schen) Verfahren haben mehrere Chemiker den Kaligehalt des kohlensauren Kali's verschiedner Pottaschensorten bestimmt und ihn unter andern gefunden: bei der geringen Sorte der Danziger Pottasche 45 bis 52 pCt., bei der besten amerikanischen Pottasche 60 bis 63 pCt. Reines kohlensaures Kali enthält dagegen 68,092 Procent Kali.

Ohne Zweifel gewährt das Descroizilles'sche Verfahren, so wie es von Gay-Lussac verbessert ist, eine grofse Genauigkeit, und gewiss ist es auch im Gebrauch nicht ganz so umständlich, als es sich in der Beschreibung ausnimmt. Allein immer wird es doch für den deutschen Fabrikanten einige Schwierigkeiten haben, sich das Alkalimeter entweder aus Paris kommen oder in seiner Nähe verfertigen zu lassen. Man hängt ferner dabei sehr von der Genauigkeit ab, mit welcher der Künstler das Instrument verfertigt hat, da nicht weniger als fünf sorgfältig ausgemessene Gläser erforderlich sind. Man gebraucht überdies, aufser einer Wage und richtigem französischen Gewichte, noch ein Thermometer und eine Schwefelsäure von ganz bestimmter Concentration, die man in seiner Nähe vielleicht auch nicht kaufen oder sich nicht selbst bereiten kann.

Alle diese Umstände machen ein anderes Verfahren empfehlenswerth, welches einen weit geringeren Aufwand von Apparaten und vorläufigen Arbeiten erfordert, und doch, richtig ausgeführt, eine gleiche Genauigkeit als das Gay-Lussac'sche gewähren muss.

Dies Verfahren besteht in einer vergleichenden Prüfung der Pottaschen. Es erfordert an Apparaten weiter nichts, als ein Maafskännchen, etwa wie das in Fig. 18, Taf. I. abgebildete, getheilt in 100 gleiche Raumtheile von zweckmäfsiger Kleinheit, übrigens aber beliebigem Werth. Und zur Probesäure bedarf man auch keiner Schwefelsäure von scharf festgesetztem Säuregehalt, sondern nur eines Gemisches von 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, wie sie im Handel vorkommt, und ungefähr 9 Th. Wasser.

Will man nun eine Pottasche auf ihren Gehalt an kohlensaurem Kali prüfen, so wäge man von derselben 5 Grm. ab (oder, falls man kein französisches Gewicht hätte, am besten 100 Gran) und löse sie in der gehörigen Menge Wasser auf. Dann nehme man eine eben so grofse

Digitized by Google

Gewichtsmenge von reinem und trocknem kohlensauren Kali (welches wohl jeder Chemiker vorräthig hat oder sich doch immer leicht wird verschaffen können) und löse dasselbe, in einem andern Becher, gleichfalls in Wasser auf. Endlich sättige man beide Substanzen, unter den von Gay-Lussac empfohlenen Vorsichtsmaafsregeln, sorgfältig mit der Probesäure. Das Verhältniss der zur Sättigung beider Substanzen verbrauchten Mengen Säure giebt dann, in Procenten, den Gehalt der Pottasche an kohlensaurem Kali. Wäre z. B. zur Sättigung der Pottasche nur 0,85 so viel Säure als zur Sättigung des reinen kohlensauren Kali's erforderlich gewesen, so würde die Pottasche auch nur 0,85 Procent kohlensaures Kali enthalten *).

Aus diesem Verhältniss lässt sich natürlich leicht berechnen, wie viel reines Kali die Pottasche in ihrem kohlensauren Kali enthält. Will man aber diese Rechnung vermeiden, so sättige man vergleichend neben den 100 Granen Pottasche nicht eine gleiche Menge kohlensauren Kali's, sondern 68,09 Gran (d. h. so viel, als reines Kali in 100 Gran kohlensauren Kali's enthalten ist) und verfahre übrigens wie vorhin. Dann findet man durch das Verhältniss der verbrauchten Menge Säure unmittelbar den gesuchten Kaligehalt.

Besäfse man kein reines kohlensaures Kali, oder fürchtete man, dass dasselbe nicht ganz trocken sey oder während des Abwägens Feuchtigkeit anziehe (was letzteres übrigens in fast gleichem Maafse auch beim Abwägen der Pottasche stattfinden wird), so kann man statt dessen auch reines wasserfreies kohlensaures Natron anwenden. Statt der 100 Gran des Kalisalzes dürfte man aber nur 77,03 Gran Natronsalz nehmen, und statt der 68,09 nur 45,12.

Für einige Benutzungen der Pottasche, z. B. für die Salpeter- und Alaunfabrikation, ist deren Gehalt an schwefelsaurem Kali nicht schädlich, sondern im Gegentheil nützlich, und daher ist es gut, zu wissen, wie viel dieser Gehalt betrage. Dazu hat Gay-Lussac ein Verfahren angegeben, das dem vorhin beschriebenen analog ist. Es besteht darin, dass man, wie vorhin, eine Pottaschenlösung bildet, die in einem halben Liter 48,07 Grm. Pottasche enthält, ein Zehntel von dieser mittelst der Saugröhre (Fig. 19) in einen Becher bringt, hier mit einer von Schwefelsäure freien Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure übersättigt, und nun eine Chlorbaryum-Lösung von bestimmter Stärke hinzufügt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Diese Lösung enthält in einem Liter 248,455 Grm. kristallisirtes, an der Luft getrocknetes Chlorbaryum (oder 100 Grm. von diesem auf 375,13 Grm. Wasser), also das Aequivalent von 100 Grm. der vorhin beschriebenen concentrirten Schwefelsäure. Wenn man folglich das Maafskännchen (Fig. 18) mit dieser Lösung bis zum Nullpunkte füllt, und aus diesem zur gesättigten Pottaschenlösung hinzusetzt, entspricht jedes verbrauchte Maafs derselben einem Procent Kali im schwefelsauren Kali der Pottasche.

Auch diese Bestimmung kann, wie leicht ersichtlich, vergleichend ausgeführt werden. Man braucht dazu nur von der Pottasche und vom reinen schwefelsauren Kali eine gleiche Gewichtsmenge getrennt aufzulösen, und diese Lösungen, nachdem die erstere mit Salzsäure übersät-

*) Eine solche vorgleichende Sättigung der Probesäure braucht man natürlich nicht bei jedesmaliger Prüfung einer Pottasche anzustellen, sobald man sich von dieser Säure einen gewissen Vorrath verschafft hat.

Digitized by Google

tigt worden ist, mit einer verdünnten Chlorbaryumlösung zu versetzen, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das Verhältniss der verbrauchten Mengen der Chlorbaryumlösung giebt den Gehalt der Pottasche an schwefelsaurem Kali. Wollte man ohne Rechnung direct den Kaligehalt in diesem schwefelsauren Kali wissen, so müsste man neben 100 Th. Pottasche 54,07 Th. schwefelsaures Kali mit Chlorbaryum fällen.

Die bis jetzt zur Prüfung der Pottasche angegebenen Verfahrungsarten lassen sich auch zur Prüfung der Soda anwenden.

Hat man es mit einer aus der Einäscherung von Salzpflanzen dargestellten Soda zu thun *), so bedarf das Gay-Lussac'sche Verfahren keiner weiteren Abänderung, als dass man von dieser Substanz, statt der 48,07 Grm. (die von der Pottasche erforderlich waren), 31,850 Grm. in der vorgeschriebenen Menge Wasser löst und mit der Probesäure sättigt.

Und dem analog würde man bei der vergleichenden Prüfung, wenn man direct den Gehalt der Soda an reinem Natron wissen wollte, gegen 100 Th. dieser Soda 58,57 Th. reines kohlensaures Natron mit verdünnter Schwefelsäure zu sättigen haben.

Ist die zu prüfende Soda aber künstliche, d. h. eine aus Glaubersalz, durch Glühen desselben mit kohlensaurem Kalk und Kohle, dargestellte, so wird noch eine weitere Modification des Verfahrens erforderlich, weil diese Soda, aufser schwefelsaurem Natron, noch schwefligsaures Natron, und, wenn sie schlecht bereitet ist, selbst unterschwefligsaures Natron und Schwefelnatrium enthalten kann. Versetzte man eine solche Soda geradezu mit der Probesäure, so würde nicht nur das mit der Kohlensäure vereinte Natron gesättigt werden, sondern auch das an die schweflige und unterschweflige Säure gebundene und das aus dem Schwefelnatrium entstandene, und es würde also die Soda reicher an kohlensaurem Natron erscheinen, als sie in der That ist.

Das schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron entstehen bei Bereitung der Soda durch Zersetzung des in derselben zuweilen enthaltenen Schwefelnatriums an der Luft. Wenn indess Schwefelnatrium mit einem grofsen Ueberschuss von Alkali in einer Lösung enthalten ist, so bildet es nur schwefligsaures Natron, und daher enthält eine gut bereitete Soda auch kein unterschwefligsaures Natron. Für den Fall nun, welcher der häufigere ist, dass die zu prüfende Soda, aufser kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, nur schwefligsaures Natron enthalte, schreiben Gay-Lussac und Welter vor (*Annal. de chim. et de phys. T. XIII, p.* 212), dieselbe vorher mit etwas chlorsaurem Kali zu mischen und in einem Platintiegel bis zur Dunkelrothgluth zu erhitzen.

Dadurch wird, indem das chlorsaure Kali seinen Sauerstoff verliert und in Chlorkalium übergeht, das schwefligsaure Natron in schwefelsaures Natron verwandelt, ohne dass das kohlensaure Natron irgend eine Zersetzung oder Verringerung erleidet. Nach dieser Behandlung kann man also den Natrongehalt ganz auf die früher angegebene Weise bestimmen, nur muss man jetzt von der Soda statt der vorgeschriebenen

*) Nämlich mit der aus Salicornia europaea oder den verschiedenen Salsolaarten gewonnenen Barilla- und Kelp-Soda, nicht aber mit der Varecsoda, welche hauptsächlich aus Chlornatrium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali besteht, und nur drei Procent kohlensauren Natrons, so wie einige Tausendstel unterschwefligsauren Kali's und Jodkalium enthält.

Digitized by Google

31,850 Grm. so viel mehr anwenden, als das Chlorkalium des zugesetzten chlorsauren Kali's beträgt *).

Dasselbe Verfahren ist auch anwendbar, wenn die Soda neben dem schwefligsauren Natron noch Schwefelnatrium enthält, weil dies nämlich, wie eben erwähnt, Einfach-Schwefelnatrium ist, dasselbe also bei seiner Oxydation durch den Sauerstoff des chlorsauren Kali's in schwefelsaures Natron übergeht, ohne dass der Kohlensäure Natron entzogen wird.

Enthielte die Soda aber unterschwefligsaures Natron (mit oder ohne Gegenwart von schwefligsaurem Natron und Schwefelnatrium) so liefse sich dies Verfahren nicht mehr anwenden; denn da die Schwefelsäure, welche durch Oxydation der unterschwefligen Säure entsteht, doppelt so viel Natron sättigt, als diese, wird hiedurch die Menge des kohlensauren Natrons um etwas verringert werden, also der Alkaligehalt der Soda bei der Prüfung zu klein ausfallen.

Noch misslicher ist die alkalimetrische Prüfung der rohen Soda, weil dabei die Temperatur, bei welcher man sie auflöst, eine grofse Rolle spielt. Die rohe Soda ist nämlich ein Gemenge von Schwefelcalcium mit kohlensaurem Natron. Behandelt man sie mit kaltem Wasser, so löst sich nur sehr wenig Schwefelcalcium; behandelt man sie aber mit heifsem Wasser, so löst sich auch dieses in beträchtlicher Menge, wirkt auf das kohlensaure Natron und erzeugt wieder Schwefelnatrium und kohlensauren Kalk. Je nachdem man also dem Schwefelcalcium Gelegenheit gegeben, sich aufzulösen, muss die Probe der Soda verschieden ausfallen.

Schliefslich verdient noch bemerkt zu werden, dass die in diesem Artikel beschriebenen alkalimetrischen Methoden trügerisch oder wohl ganz unanwendbar werden, sobald die Pottasche Natron oder die Soda Kali enthielte. Letzteres ist nun zwar nicht wohl denkbar, allein der erste Fall ist bei einigen amerikanischen Pottaschensorten wirklich schon vorgekommen. Hätte man es mit einer solchen Pottasche zu thun, so bliebe nicht füglich etwas andres zu thun übrig, als eine förmliche Analyse anzustellen. Uebrigens vergleiche man die Artikel Acidimetrie, Analyse thermometrische.

Alkalisiren, Alkalisirung. Diese nicht mehr gebräuchlichen Ausdrücke bedeuten wörtlich: einem Körper die Eigenschaft eines Alkali's ertheilen. Sie beziehen sich auf die Darstellung des kohlensauren Kali's durch Glühen des Weinsteins und anderer Salze mit alkalischer Basis. Kohlensaurer Kalk wurde durch Brennen alkalisirt etc.

Alkalität, Alkalinität. Die gröfsere oder geringere Fähigkeit, bei gleicher Masse die Säuren zu neutralisiren, bezeichnete man früher mit

---

*) Die Menge des in einer Soda enthaltenen schwefligsauren Natrons lässt sich bestimmen, wenn man die Soda erst in ihrem natürlichen Zustande und dann nach dem Glühen mit chlorsaurem Kali alkalimetrisch prüft. Der doppelte Unterschied zwischen dem in beiden Fällen gefundenen Alkaligehalt ist der Natrongehalt des schwefligsauren Natrons. Der Grund, warum der Unterschied doppelt zu nehmen, ist der, dass das schwefligsaure Natron, welches für sich alkalisch reagirt, schon dann röthend auf Lackmus zu wirken beginnt, wenn die Hälfte seiner Basis durch die Probesäure gesättigt ist, wo es dann saures schwefligsaures Natron darstellt. Auf ähnliche Weise kann auch die Menge des Schwefelnatriums bestimmt werden, doch hat man dabei nur den einfachen Unterschied der gefundenen Natrongehalte zu rechnen.

Digitized by Google

Alkalität. Ein Alkali besafs um so mehr Alkalität, je weniger davon erforderlich war, um eine gewisse Menge einer Säure zu neutralisiren. Wir wissen aber, dass diese Fähigkeit mit dem Sauerstoffgehalt dieser Oxyde in directer Beziehung steht, und man bezeichnet jetzt mit Alkalinität die Eigenschaft eines Körpers im Allgemeinen, Pflanzenfarben zu verändern und Säuren zu neutralisiren, ohne diesem Begriff ein besonderes Vermögen zu unterlegen.

Alkaloid. Die organischen Salzbasen, Alkalien, werden auch Alkaloide genannt. Man unterscheidet Alkaloid und Subalkaloid. Unter den letzteren begreift man diejenigen organischen Basen, die sich wohl mit Säuren verbinden, die sie aber nicht vollkommen neutralisiren, und welche auf Pflanzenfarben keine Wirkung äufsern. (S. Basen, organische.)

Alkaloimeter. Eine neuerlich von O. Henry versuchte Nachbildung des Alkalimeters (*Journ. de Pharm.* 1834. *p.* 429 *u.* 1835. *p.* 60). Es hat die Ermittlung der Alkaloide oder Pflanzenbasen zum Zweck, und weicht vom Alkalimeter nur dadurch ab, dass statt der Säure eine Auflösung von Gerbstoff (nach der Methode von Pelouze dargestellt) angewandt, und so lange zu der Lösung eines schwefelsauren Salzes dieser Basen hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag, welcher, nach Henry, ein Bitannat der Pflanzenbase darstellt, ist bei keiner derselben ganz unlöslich, und daher darf die Flüssigkeit nicht zu verdünnt seyn. Zu einem noch merklichen Erfolg wird erfordert, dass die Flüssigkeit wenigstens enthalte: vom Chinin, Cinchonin, Narcotin, Strychnin, Brucin $^1/_{2000}$, und vom Morphin oder Codein $^1/_{900}$. Die Probeflüssigkeit nimmt Henry von solcher Stärke, dass sie 0,05 Gerbstoff enthält; sie darf nicht lange vorräthig gehalten werden, da sie bald verdirbt. Henry hat diese Methode namentlich zur Bestimmung des Chinins und Cinchonins angewandt, und dabei ermittelt, das zur Ausfällung von 1 Th. des ersteren 2,5, und des letzteren 2,71 Th. Gerbstoff erforderlich sind. Die vergleichende Methode ist jedoch hier gewiss noch rathsamer, als bei der Alkalimetrie. Siehe übrigens Cinchonin und Chinin.

Alkohol*) (Absoluter Weingeist. — Aetherhydrat).

Formel: $C_4 H_{12} O_2$, oder $C_4 H_{10} O + aq.$, oder $C_4 H_8 + 2\,aq.$

Zeichen: $Ae\,O + aq.$

Elementar-Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff	305,748	52,658
12 At. Wasserstoff	74,877	12,896
2 At. Sauerstoff	200,000	34,446
1 At. Alkohol =	580,625	100,000

*) Ein Alkohol nannte man in früheren Zeiten jeden durch mechanische oder chemische Mittel bis aufs äufserste verfeinerten oder vertheilten Gegenstand, z. B. *Alcohol vini* den von seinen gröberen Theilen befreiten Wein, d. i. Weingeist. Ein Pulver von einem festen Körper, welches bis auf den äufsersten Grad von Feinheit gebracht worden war, nannte man alkoholisirt. Diese Bezeichnungen kommen in medicinischen und pharmaceutischen Schriften zuweilen noch jetzt vor.

Digitized by Google

Zusammensetzung dem Gewichte nach:

1 At. Aether	468,146	80,624
1 At. Wasser	112,479	19,376
1 At. AeO + aq. =	580,625	100,000

Dem Volumen nach:

½ Vol. Aetherdampf	1,29044
½ Vol. Wasserdampf	0,31005
1 Vol. Alkoholdampf =	1,60049

Der Alkohol ist eine wasserhelle, leichtflüssige, leichtentzündliche, brennend schmeckende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die Elektricität nicht leitend. Sein specif. Gewicht bei 15° ist 0,7947; bei 18° 0,7925 (Dumas und Boullay); bei 20° 0,791 (Meifsner). Sein Siedpunct bei 0,76 Met. 78,41° (Gay-Lussac); bei 0,745 Met. 76° (Dumas und Boullay). Bei — 59° wird er noch nicht fest. 1 Vol. Alkohol giebt bei 100° 488,3 Vol. Dampf. Das durch den Versuch gefundene specif. Gewicht des Dampfes ist 1,6133 (Gay-Lussac); die Tension seines Dampfes siehe Tension; seine latente Wärme siehe Wärme; Lichtsbrechungsvermögen siehe Brechung des Lichts. In grofsen Dosen wirkt er tödtend, mit Wasser verdünnt berauschend. Seinem Verhalten gegen chemische Verbindungen gemäfs, lässt sich der Alkohol als das Hydrat des Aethers betrachten (s. Aethertheorie).

Der Alkohol macht einen Bestandtheil von allen Flüssigkeiten aus, welche der geistigen Gährung unterworfen wurden; Wein, Bier etc. enthalten, je nach ihrer Qualität, mehr oder weniger Alkohol, und alle diese Flüssigkeiten liefern, wenn sie der Destillation unterworfen werden, den sogenannten Branntewein, einen mit vielem Wasser verdünnten Alkohol. Ueber die Entstehung des Alkohols siehe Gährung.

Man unterscheidet Branntewein, Weingeist, rectificirten Weingeist, höchstrectificirten und alkoholisirten Weingeist. Diese Namen bezeichnen unter allen Umständen einen mit Wasser mehr oder weniger verdünnten Alkohol. Branntewein nennt man alle geistigen, destillirten Flüssigkeiten, welche nicht über 50 pCt. Alkohol enthalten, und unter Weingeist versteht man stets eine Flüssigkeit, welche wenigstens 55 — 60 pCt. Alkohol enthält. Dies ist der sogenannte *Spiritus vini rectificatus;* höchstrectificirter Weingeist enthält 80 bis 85 pCt., und der alkoholisirte Weingeist 90 bis 95 pCt. Alkohol. Der gewöhnliche Branntewein enthält neben Alkohol ein eigenthümliches flüchtiges Oel, das sogenannte Fuselöl, häufig Essigsäure, Farbestoff, den er von den Fässern angenommen hat, und zuweilen auch Kupfer oder Zinn, die durch die Essigsäure bei der Destillation aus der Blase oder der Kühlröhre aufgelöst wurden. Von der Essigsäure, den Metallen und von einem Theil seines Wassers lässt sich der Alkohol in dem Branntewein durch eine neue Destillation, unter Zusatz von etwas Asche oder irgend einer löslichen Base, die sich mit der Essigsäure verbinden kann, Kalk etc., befreien. Zur Befreiung des Weingeistes vom Fuselöl hat man eine Menge Mittel vorgeschlagen, die meistens ihrem Zweck nur wenig entsprechen. Chlorigsaurer Kalk (Chlorkalk), Zusatz von 2 bis 3 pCt. Schwefelsäure, mangansaures Kali (mineralisches Chamäleon) verändern wohl mehr oder weniger den Geruch des Fuselöls, ohne es übrigens dem Weingeist ganz zu entziehen. Chlorigsaurer Kalk

Digitized by Google

im Besonderen ertheilt dem Weingeist einen stärkeren Geruch nach schwerem Salzäther; zu einer wirklichen Reinigung kann es deshalb nicht benutzt werden. Man hat neuerdings versucht, durch Schütteln des Weingeistes mit einem fetten Oel das Fuselöl zu entziehen, allein es wird nicht ganz dadurch entfernt. Das beste und einfachste Mittel hat Lowitz in der Holzkohle vorgeschlagen; es kommt dabei Alles darauf an, dass man eine gehörige Menge davon anwendet. Gewöhnlich ist $^1/_{10}$ von dem Gewicht des Branntweins oder des Weingeistes hinreichend. Im Grofsen wird die frisch geglühte Kohle nach dem Ablöschen mit etwas reinem Wasser sehr grob zerschlagen, ohne feines Pulver in das Fass gebracht, die Mischung stark bewegt und mehrere Tage digerirt. Die klare abgezogene Flüssigkeit wird alsdann der Destillation unterworfen. Im Kleinen verfährt man auf dieselbe Art, nur dass man hier die Menge der Kohle etwas gröfser nimmt. Man darf die Kohle durchaus nicht mit dem Weingeist destilliren, weil das Fuselöl bei weitem nicht so fest an die Kohle gebunden ist, dass es seine Flüchtigkeit während des Siedens der Flüssigkeit ganz verliert. Im Gegentheil würde man in diesem Fall den Weingeist so unrein bekommen, als er vorher war. Holzkohle, vorzüglich Fichtenkohle, ist der thierischen Kohle, dem Beinschwarz und der Blutkohle, vorzuziehen; sie ist nicht allein wohlfeiler, sondern ihr Vermögen, das Fuselöl zu entziehen, ist auch gröfser (siehe Kohle).

Ein anderes vortreffliches Mittel ist das ätzende Kali; es ist nur zu theuer, als dass es sich im Grofsen anwenden liefse; aber bei der Darstellung des reinen Kalihydrats (*Potasse à l'alcool*), wo man die Auflösung des Kalihydrats im Weingeist, mit ihrem halben Volum Wasser gemischt, der Destillation unterwirft, erhält man einen aufserordentlich reinen Weingeist, und dieses Mittel verdient vor allen anderen den Vorzug, wenn es sich darum handelt, kleinere Quantitäten absolut reinen Weingeist darzustellen.

Wenn man Branntewein destillirt, so enthält das zuerst übergehende Destillat 75 bis 80 pCt. Alkohol, dann kommt Weingeist von 60 — 70 pCt., später kommt immer schwächerer Weingeist, und zuletzt Wasser.

Wenn man das bis zu 60 pCt. Alkoholgehalt übergehende Product (den sogenannten *Spiritus vini rectificatus*) einer neuen Destillation unterwirft, so ist das, was zuerst überdestillirt, wieder am reichsten an Alkohol; es enthält 85 — 90p Ct. und sein specif. Gewicht ist 0,84 bis 0,833. Bei immer neuen Destillationen kann er nun nicht weiter vom Wasser befreit werden, gleichgültig, ob er im luftleeren Raume, d. h. bei einer sehr niederen Temperatur, oder wie gewöhnlich rectificirt wird; stets behält er 8 — 10 pCt. Wasser bei sich Die Ursache davon ist leicht einzusehen. Das Wasser, obwohl weniger flüchtig als Alkohol, verdampft bei allen Wärmegraden; es müsste aber bei irgend einer Temperatur aufhören, flüchtig zu seyn, wenn es gelingen sollte, durch fortgesetzte Destillation den Alkohol davon zu trennen. Dies ist nun nicht der Fall; es ist im Gegentheil bekannt, dass die Verdampfungsfähigkeit des Wassers mit seiner Temperatur zunimmt, und dass die Menge des Dampfes proportionell dem Raum ist, in dem er sich bildet. Leitet man durch Wasser von 78,41° einen Strom trockner Lnft von der nämlichen Temperatur, so wird sich eine gewisse Menge Wasserdampf bilden, welche dieser Temperatur und dem Luftvolume entspricht, das man hindurchgeleitet hatte. Dasselbe geschieht nun in einer Mischung von Alkohol mit Wasser. Wenn der

Digitized by Google

Alkohol zu sieden anfängt, so besitzt das damit verbundene Wasser die nämliche Temperatur, und der Alkoholdampf verhält sich zu diesem Wasser genau wie der obenangeführte Luftstrom. Das Wasser wird also in dem Alkoholdampf verdampfen und sich bei der Abkühlung wieder damit verdichten. Dieses Verhältniss bleibt das nämliche, bei welcher Temperatur man die Destillation auch anstellen mag; denn die Verdampfbarkeit beider gemengten Flüssigkeiten wird in einem sehr nahen Verhältniss gleichzeitig herabgestimmt, ohne dass sie bei einer von beiden aufhört. Man kann das Wasser dem Alkohol demnach nur auf die Weise entziehen, dass man es bei der Temperatur, bei welcher Alkohol siedet, feuerbeständig macht. Dies geschieht nun, indem man den wasserhaltigen Alkohol mit Substanzen in Berührung bringt, welche mit dem Wasser eine Verbindung eingehen können, die bei dem Siedpuncte der Mischung nicht zerlegt wird. Dergleichen Substanzen giebt es nur sehr wenige. Viele, wie kohlensaures Kali, verwittertes Glaubersalz, Gyps etc. besitzen zwar zum Wasser eine mächtige Verwandtschaft, und in der That entziehen diese Körper dem Weingeist, welcher 90 pCt. Alkohol enthält, bei der blofsen Digestion noch 4 — 5 pCt. Wasser, aber zur gänzlichen Entwässerung hat man nur zwei, den gebrannten Kalk und das geschmolzene Chlorcalcium, anwendbar gefunden. Das *Chlorcalcium* verbindet sich nämlich in mehreren Verhältnissen mit Wasser. Das gewöhnliche kristallisirte enthält 49,6 pCt. (6 Atome) Wasser, von welchen es von 129° an bis 165° die Hälfte verliert; bei steigender Hitze bis 200° verliert es wieder 1 Atom, und wird nun, dem Ansehen nach, völlig trocken und kristallinisch; aber diese kristallinische Verbindung verliert beim Schmelzen in schwacher Rothglühhitze, also bei 3 — 400°, noch 23 pCt (2 Atome) Wasser. Es ist nun gewiss, dass, wenn der Weingeist schon bis zu einem gewissen Grade entwässert worden war, und man so viel Chlorcalcium damit mischt, dass nur die letztere Verbindung gebildet wird, dass alsdann bei der Temperatur der kochenden Mischung kein Wasser übergehen kann. Das Kalk*hydrat* verliert ebenfalls sein Hydratwasser erst zwischen 3 bis 400°. *Zur Darstellung* des Alkohols bringt man in eine Retorte bis zu ⅔ ihres Raumes frisch gebrannten Kalk in kleinen Stücken, und füllt sie nun mit Weingeist von 90 pCt. Alkoholgehalt so weit an, dass der Kalk kaum davon bedeckt wird. Der Kalk löscht sich sehr bald, und die Wärmeentwicklung ist so grofs, dass der Alkohol beinahe siedend wird. Nach zwei- bis dreistündiger Digestion wird nun der Alkohol abdestillirt, indem man die Retorte in ein Wasserbad setzt.

Bei Anwendung von Chlorcalcium verfährt man auf ähnliche Art; es wird geschmolzen, auf eine eiserne Platte ausgegossen, nach dem Erstarren im grobe Stücke zerschlagen, in einem verschliefsbaren Gefäfs mit seinem doppelten Gewicht Weingeist von 90 pCt. übergossen und mehrere Tage unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Die gesättigte syrupdicke Flüssigkeit bringt man nun in eine Retorte, in welcher halb so viel Chlorcalcium enthalten ist, als der Weingeist wiegt, setzt sie aufs freie Feuer oder in ein Sandbad, und destillirt so lange ab, als noch Alkohol übergeht, d. h. so lange sein specif. Gewicht 0,7947 bei 15° C. beträgt. Im Anfange, wenn etwa ½ bis 1 Unze übergegangen ist, wechselt man die Vorlage und stellt das Erste bei Seite. Bei diesem Verfahren sind meistens zwei Destillationen über erneuertes Chlorcalcium nöthig, um den Weingeist ganz zu entwässern; bei dem ge-

Digitized by Google

brannten Kalk reicht man meistens mit einer aus. Man hat in dem Alkohol, der über Kalk destillirt wurde, zuweilen Spuren von Kalk gefunden; dies ist nie der Fall, wenn man die Destillation in einer Blase oder in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals vornimmt. (Siehe Destillation und Destillations-Apparat.)

Der Alkohol besitzt zu dem Wasser eine starke Verwandtschaft, er zieht es aus der Luft mit grofser Begierde an, und muss deshalb in wohlverschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. (Ueber den Siedpunct des 96 bis 99procentigen Weingeistes s. Absorption, p. 51.)

Beim Vermischen von Alkohol und Wasser findet eine Volumverminderung statt, während sich die Temperatur der Mischung merklich erhöht. Man bemerkt dabei eine reichliche Entwicklung von sehr kleinen Luftbläschen, so dass sich die Flüssigkeit auf einige Augenblicke zu trüben scheint. (S. Alkoholometrie.)

Auf seiner Verwandtschaft zum Wasser beruht nun auch die eigenthümliche Empfindung, wenn man starken Weingeist in den Mund nimmt, denn er scheint die Zunge und die weichen Theile zusammenschrumpfen zu machen, was in der That der Fall ist, indem er ihnen Wasser entzieht. Die Conservation anatomischer Präparate beruht auf dieser Eigenschaft; man kann sie durch öfteres Wechseln des Weingeistes vollkommen trocken machen. Wenn man eine mit Wasser ganz durchdrungene thierische Blase in Weingeist legt, so wird sie bis zu einem gewissen Grade trocken; die Blase wird vom Alkohol durchaus nicht befeuchtet; er fliefst davon ab, wie Wasser von Fett. Auf diesem Mangel an Adhäsion oder Befeuchtungsfähigkeit beruht nun die von Sömmering entdeckte interessante Methode, um den Weingeist zu concentriren. Bringt man gewöhnlichen Branntewein von 50 pCt. Alkoholgehalt in eine von Fett und thierischen Theilen wohlgereinigte Ochsenblase, und hängt sie, wohl zugebunden, über einen warmen Stubenofen, so findet man nach einigen Wochen, dass die Flüssigkeit in der Blase Weingeist von 97 pCt. enthält. Das Wasser des Branntweins, indem die Blase davon befeuchtet und durchdrungen wird, verdunstet an der Aufsenfläche der Blase, was mit dem Alkohol nicht der Fall ist. Es geht übrigens eine bedeutende Menge Alkohol verloren, wahrscheinlich indem die Poren der oben nicht mit Flüssigkeit erfüllten Blase für den Dampf nicht undurchdringlich sind.

Salzen, welche viel Kristallwasser enthalten, wie Glaubersalz, kohlensaures Natron, entzieht der Alkohol einen Theil ihres Kristallwassers; umgekehrt entziehen diese Salze im entwässerten Zutsande dem Weingeist eine Portion Wasser, aber er kann auf diese Art nicht wasserfrei erhalten werden; er behält stets noch 12 bis 10 pCt. Wasser. Darauf beruht das Verfahren, aus gewöhnlichem Branntewein ohne Destillation Weingeist darzustellen. Es wird nämlich gewöhnliche Pottasche, oder noch besser geglühte, in gewöhnlichen Branntewein getragen und die Mischung durch Schütteln vereinigt. Man sieht sehr bald die Flüssigkeit sich in zwei Theile trennen, in eine concentrirte Auflösung von Pottasche im Wasser, welche die untere Schicht bildet, und in Weingeist von 70 bis 75 pCt. Alkoholgehalt, der obenauf schwimmt. Dieser Weingeist ist nicht rein, er enthält etwas kaustisches Kali, was ihn zu den meisten Anwendungen ungeschickt macht. Man kann das Alkali mit Leichtigkeit und ohne Destillation entziehen, wenn man ihn mit etwas gebranntem Alaun schüttelt und alsdann klar werden lässt. In Beziehung

Digitized by Google

auf seinen Wassergehalt nennt man zuweilen im gewöhnlichen Leben einen sehr starken Weingeist „pulverzündenden“ Weingeist. Man versteht darunter einen solchen, welcher, über Pulver abgebrannt, so wenig Wasser zurücklässt, dass das Pulver davon nicht befeuchtet wird, und von dem zuletzt verbrennenden Weingeist entzündet werden kann. Diese Probe ist natürlich so schlecht als möglich, indem das Verhältniss des Weingeistes zum Pulver, die Höhe des Haufens, die Wärmeleitungsfähigkeit des Gefäfses, worin es abbrennt, hierbei auf die Menge des zurückbleibenden Wassers Einfluss hat, und dieses sind Umstände, die man nicht beherrschen kann.

Der Alkohol ist leicht entzündlich, brennt mit wenig leuchtender, blauweifser Flamme, und liefert, wenn Sauerstoff in hinreichender Menge zugegen ist, als Producte Kohlensäure und Wasser; bei Mangel an Sauerstoff setzt die Flamme Rufs ab. Leitet man Alkoholdämpfe, gemischt mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas, durch eine schwach glühende Röhre, so erhält man Kohlensäure, Essigsäure, Aldehydsäure, Wasser, und man bemerkt eine eigenthümliche, stechendwidrig riechende, die Augen sehr angreifende Substanz.

Durchaus dieselben Producte werden in Davy's Lampe ohne Flamme gebildet (s. Lampe ohne Flamme).

Befeuchtet man Platinschwarz mit Weingeist, so wird es unter Bildung derselben Producte glühend, und glüht so lange fort, als noch Weingeist vorhanden ist; wenn man aber diese starke Temperaturerhöhung vermeidet, indem man anfänglich gewöhnlichen Branntewein nimmt und einen Apparat so vorrichtet, dass das Platinschwarz beständig von dem Weingeist befeuchtet bleibt (s. Essiglampe), so sind die Producte Aldehyd, Acetal, Essigsäure und Essigäther. Wenn die Wirkung des Platinschwarzes fortdauert, so geht auch das Acetal und der Aldehyd in Essigsäure über. Durch die Berührung des Weingeistes mit Platinschwarz zieht letzteres unaufhörlich Sauerstoff an und giebt denselben an den Wasserstoff des Alkohols ab. Die hierbei entstehenden Producte lassen sich auf folgende Weise entwickeln:

$$\left.\begin{array}{rr} 1 \text{ At. Alkohol} & C_4\,H_{12}\,O_2 \\ +\ 2 \text{ At. Sauerstoff} & O_2 \\ \hline & C_4\,H_{12}\,O_4 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{rr} 1 \text{ At. Aldehyd} & C_4\,H_8\,O_2 \\ +\ 2 \text{ At. Wasser} & H_4\,O_2 \\ \hline & C_4\,H_{12}\,O_4 \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{rr} 1 \text{ At. Aldehyd} & C_4\,H_8\,O_2 \\ +\ 2 \text{ At. Sauerstoff} & O_2 \\ \hline & C_4\,H_8\,O_4 \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{rr} 1 \text{ At. Essigsäure} & C_4\,H_6\,O_3 \\ +\ 1 \text{ At Wasser} & H_2\,O \\ \hline & C_4\,H_8\,O_4 \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{rr} 1 \text{ At. Aldehyd} & C_4\,H_8\,O_2 \\ +\ 1 \text{ At. Aether} & C_4\,H_{12}\,O \end{array}\right\} = \left\{ 1 \text{ At. Acetal } C_4\,H_{18}\,O_3 \right.$$

Die Bildung von Kohlensäure hat man bei dieser Oxydation nicht wahrgenommen. Diese Beobachtungen sind zuerst von Döbereiner angestellt worden; sie haben gedient, um die Theorie der Essigbildung auf festere Grundlagen, wie vorher, zu stützen (s. Essigbildung).

1 Vol. Alkoholdampf bedarf zu seiner vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas; man erhält 2 Vol. kohlensaures Gas, und das übrige Sauerstoffgas verbindet sich mit dem Wasserstoff des Alkohols zu Wasser. Da nun 1 Vol. kohlensaures Gas ½ C und 1 O, und 1 Vol. Wasserdampf 1 H und ⅛ O enthält, so muss ein Vol Alkoholdampf im

Ganzen, nach Abzng der zugesetzten 3 Vol. Sauerstoff, 2 Vol. C, 6 Vol. H und 1 Vol. O enthalten.

Leitet man Alkoholdämpfe durch eine schwach glühende Glasröhre, so werden sie auf eine ähnliche Art, wie die Aetherdämpfe, zerlegt. Es entsteht Aldehyd, ölbildendes Gas, leichtes Kohlenwasserstoffgas, Wasser; bei höherer Temperatur setzt sich Kohle ab und man erhält ein Gemenge von brennbaren Gasarten.

Der Alkohol erleidet durch die Einwirkung von Chlor und Brom eine Zersetzung, hauptsächlich indem ihm Wasserstoff entzogen und an dessen Stelle einer von den beiden ersteren Körpern aufgenommen wird. Es entsteht hierbei Chloral und Chlorwasserstoffsäure, oder Bromal und Bromwasserstoffsäure; eine diesen entsprechende Jodverbindung kennt man noch nicht; man weifs nur, dass eine Auflösung von Jod in Alkohol nach einiger Zeit Jodwasserstoffsäure enthält. Enthält der Alkohol Wasser, so sind die Producte sehr mannichfaltig; es bildet sich in diesem Falle, aufser den Genannten, Aldehyd, Essigäther und sogenannter schwerer Salzäther (Chloral). Wird durch warmen Alkohol trocknes Chlorgas geleitet, so ist die Zersetzung mit Entzündung begleitet; jede Blase verpufft mit röthlichem Lichte unter Absatz von Kohle; dasselbe geschieht im Sonnenlichte. Löst man Jod in Alkohol auf und setzt eine geistige Lösung von Kalihydrat hinzu, bis die dunkelbraunrothe Flüssigkeit entfärbt ist, so entsteht Jodkalium und Jodoform (s. d. Artikel).

Vermischt man chlorigsauren Kalk mit Alkohol oder gewöhnlichem Weingeist, so entsteht eine starke Erhitzung; man bemerkt den Geruch von Chloral und Chloroform, und die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen ein Doppelsalz von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk, was man für ein Kalksalz einer eigenthümlichen Säure, einer Chlorweinsäure, irrthümlich genommen hat. Beim Erwärmen von sehr verdünntem Weingeist mit chlorigsaurem Kalk destillirt Chloroform über; es entsteht kohlensaurer Kalk, welcher, mit Chlorcalcium ein Doppelsalz bildend, in kleinen, glänzenden kubischen Kristallen niederfällt.

Concentrirte Chlorsäure, mit Alkohol vermischt, veranlasst unter heftiger Erhitzung, zuweilen bis zur Entzündung gehend, die Bildung von Essigsäure. Bromsäure verhält sich ähnlich; aufser Essigsäure entsteht Brom- oder Chlorwasserstoffsäure, und es bildet sich Essignaphtha, wahrscheinlich auch Aldehyd. Salpetersäure verhält sich ähnlich, nur dass neben Aldehyd, Essigsäure und Salpeteräther und bei Ueberschuss von Salpetersäure niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs und eine schleimige, saure, beim Erhitzen sich leicht bräunende Substanz erzeugt wird, die nach und nach bei weiterem Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen in Kleesäure übergeht. Die Producte dieser Zersetzung sind demnach, den Salpeteräther und Aldehyd ausgenommen, die nämlichen, welche die meisten vegetabilischen Substanzen unter denselben Umständen liefern.

Wesentlich verschieden sind aber diese Producte, wenn die Salpetersäure Silberoxyd oder Quecksilberoxyd gelöst enthält; in diesem Fall entsteht knallsaures Silberoxyd oder Quecksilberoxydul, welche, während die Flüssigkeit fortfährt, von selbst zu sieden, aus derselben kristallinisch niederfallen. Neutrales salpetersaures Silberoxyd kann, in Alkohol gelöst, gekocht werden, ohne dass sich knallsaures Silberoxyd bildet; leitet man aber in diese Flüssigkeit salpetrige Säure, so scheidet sich letztere Verbindung beinahe augenblicklich ab.

Digitized by Google

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Knallsäure durch gegenseitige Zerlegung von Aldehyd mit einer Oxydationsstufe des Stickstoffs gebildet wird.

Die Entstehung der Knallsäure scheint hauptsächlich durch die Unauflöslichkeit ihrer Verbindungen mit Silberoxyd und Quecksilberoxydul bedingt zu seyn; Kupferoxyd oder andere Metalloxyde, welche lösliche knallsaure Salze bilden, veranlassen unter denselben Umständen die Bildung von andern Producten, welche sehr wenig untersucht sind.

Wasserfreie Schwefelsäure zerlegt den Alkohol unter Erhitzung; es entsteht Schwefelsäurehydrat, Aetherunterschwefelsäure, Aetherschwefelsäure und Wasser (s. Aetherunterschwefelsäure). Schwefelsäurehydrat, mit Alkohol vermischt, erhitzt sich stark; es entsteht durch Theilung seiner Bestandtheile auf der einen Seite Aetherschwefelsäure (Weinschwefelsäure), und auf der anderen ein Schwefelsäurehydrat mit 3 bis 4 At. Wasser. Wenn man die Schwefelsäure mit 36 bis 54 pCt. Wasser verdünnt und mit Alkohol vermischt, so entsteht in der Kälte keine Aetherschwefelsäure; kocht man aber die Mischung und neutralisirt sie noch warm mit kohlensaurem Baryt, so entsteht eine reichliche Menge von ätherschwefelsaurem Baryt. Dies beweist, dass die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure keineswegs, wie man früher glaubte, auf einer Wasserentziehung, sondern auf der Neigung der Schwefelsäure beruht, mit dem Aether Aetherschwefelsäure zu bilden.

Die Menge der erzeugten Aetherschwefelsäure in dem Gemisch von Schwefelsäure mit Alkohol oder Weingeist wechselt mit der Temperatur. Wenn man gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäurehydrat im luftleeren Raume neben einander stehen lässt, so ist nach einiger Zeit aller Alkohol von der Schwefelsäure absorbirt; die hierdurch entstandene Flüssigkeit lässt sich mit Wasser, beinahe ohne Wärme zu entwickeln, mischen. Durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt etc. ist von Magnus ausgemittelt worden, dass unter diesen Umständen die Schwefelsäure zur Hälfte in Aetherschwefelsäure verwandelt wird. Erhitzt man aber diese Mischung bis nahe zum Sieden, so steigt die Menge der gebildeten Aetherschwefelsäure bis auf $^2/_3$. Beim Destilliren dieser Mischungen geht Aether über (s. Aetherbildung und Aetherschwefelsäure).

Ueber das Verhalten eines grofsen Ueberschusses von Schwefelsäure zu Alkohol siehe den Artikel Aetherbildung (S. 114). Es ist hier noch hinzuzufügen, dass, wenn man 4 Th. Schwefelsäurehydrat mit 1 Th. Weingeist von 94 bis 97 pCt. destillirt, die Mischung unter Entwicklung von gleichen Maafsen schwefliger Säure und ölbildenden Gases sehr bald übersteigt, und deshalb zur Darstellung des letzteren weniger gut sich eignet, als eine Mischung von 6 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Alkohol. Die letztere verwandelt sich beim Erhitzen sehr bald in eine schwammige, schwarze, gelatinöse Masse, welche, ohne zu steigen, eine grofse Menge ölbildendes Gas, aber stets begleitet von schwefliger Säure, liefert. Die rückständige schwarze Masse hinterlässt nach dem Auswaschen eine wechselnde Menge einer feinen, schwefelsäurehaltigen Kohle.

Ein Gemenge von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat und Manganhyperoxyd, bis zum anfangenden Aufwallen erhitzt, fährt nach der Entfernung des Feuers fort, unter Entwickelung von Kohlensäure heftig zu kochen, und liefert ein saures Destillat, in welchem Zusatz von Wasser schwere, ölige Tropfen abscheidet, die sich in reinem Wasser beim Erwärmen lösen und, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ätherschwefel-

Digitized by Google

sauren Baryt liefern, und demnach ätherschwefelsaures Aetherol sind. Digerirt man das Destillat bis zur Sättigung mit Chlorcalcium, so scheidet sich Aether ab, welcher aldehydhaltig ist. Das Destillat enthält ferner Essigsäure und wenig Ameisensäure.

Eine Mischung von sehr verdünntem Weingeist mit Schwefelsäure und Braunstein liefert bei der Destillation hauptsächlich Aldehyd, sodann Essigäther und Ameisenäther; zuletzt erhält man ein schwachsaures, wässeriges Destillat, in welchem Ameisensäure und Essigsäure enthalten ist. Bei allen diesen Zersetzungen bleibt im Rückstande schwefelsaures Manganoxydul. Schwefelsaure Chromsäure verhält sich gegen Weingeist wie Schwefelsäure und Manganhyperoxyd. Reine Chromsäure scheint durch ihre Wirkung auf den Alkohol Aldehyd und essigsaures Chromoxydul zu bilden.

Concentrirte Phosphorsäure verhält sich gegen Alkohol, wie die concentrirte Schwefelsäure; es entsteht in der Mischung Aetherphosphorsäure, und bei der Destillation Aether (s. S. 124). Auch concentrirte Arseniksäure liefert, mit Alkohol destillirt, Aether. Ueber die Bildung der Aetherarseniksäure weifs man nichts Bestimmtes.

Selenige Säure für sich mit Alkohol destillirt scheint ebenfalls Aether zu bilden. Destillirt man ein Gemisch von seleniger Säure, Schwefelsäure und Weingeist, so erhält man ein Destillat von unerträglichem Geruch, während eine Menge Selen abgeschieden wird.

Essigsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, so wie Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure zerlegen den Alkohol unter Bildung von zusammengesetzten Aetherarten. Boronfluorid zerlegt sich mit Alkohol beim Erhitzen in Borfluorwasserstoffsäure, Borsäure und Aether (s. S. 110). Arsenikfluorid scheint ebenfalls Aether zu bilden. Chromfluorid scheint die Bildung von Aldehyd zu veranlassen.

Manche Chloride, wie Antimonchlorid, Eisenchlorid, Zinnchlorid etc., zerlegen den Weingeist unter Bildung von Oxyden und Chlorwasserstoffäther.

Kali- und Natronhydrat wirken, in Alkohol aufgelöst, zerlegend; die Auflösung ist anfangs farblos, wird, in verschlossenen Gefäfsen langsamer wie an der Luft, nach und nach rothbraun, nimmt einen seifenartigen, widrigen Geruch an, und enthält ohne Zweifel die braune, harzähnliche Substanz aufgelöst, die sich in grofser Menge aus Aldehyd durch Kali bildet. Beim Erhitzen einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol entstehen, wie überhaupt bei der Einwirkung von starkem Kalihydrat auf organische Materien, organische Säuren, wie Essigsäure etc.; auch soll sich durch Einwirkung der Luft auf eine geistige Auflösung von Kalihydrat, neben Essigsäure, Ameisensäure bilden.

Bringt man Kalium in Alkohol, so oxydirt es sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas; es entsteht eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten kristallinisch erstarrt; man bemerkt keinen Geruch nach Aether.

Der reine oder mit Wasser verdünnte Alkohol ist ein sehr gebräuchliches Auflösungs- und Scheidungsmittel für eine grofse Anzahl von Substanzen. Eine Auflösung von manchen Salzen in Alkohol brennt angezündet mit farbiger Flamme; so färbt Boraxsäure die Flamme grün, Chlorstrontium roth, Chlorcalcium pomeranzengelb, Chlorbaryum gelb, Kupfersalze grün.

Ueber die Absorption der Gase von Alkohol s. Seite 30. Er absorbirt ferner 68 Vol. Chlorwasserstoffsäuregas, 12 Vol. Phosgengas,

Digitized by Google

eine grofse Menge Stickstoffoxydgas und Ammoniakgas, 23 Vol. Cyangas. Die Auflöslichkeit anderer chemischer Verbindungen in Alkohol ist bei jedem Artikel angeführt. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass alle im Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen Salze der anorganischen Säuren in Alkohol unlöslich sind, ebenso alle Salze, welche leicht verwittern. Die zerfliefslichen Salze sind aber mehrentheils in Alkohol löslich, ebenso die meisten im Wasser löslichen Chloride; manche, wie Quecksilberchlorid, sind selbst im Alkohol löslicher, als im Wasser; es sind ferner alle organischen Säuren und die meisten Salze der fetten Säuren in Alkohol löslich; sein Auflösungsvermögen nimmt gewöhnlich mit seinem Wassergehalt zu, und den fetten oder diesen ähnlichen Substanzen verhält er sich umgekehrt, indem um so mehr aufgelöst wird, je reiner er ist. So löst z. B. gewöhnlicher Weingeist von 60 pCt. nur $\frac{1}{32}$ Terpentinöl auf, während reiner Alkohol sich damit in jedem Verhältniss mischt.

Pelouze hat die Beobachtung gemacht, dass manche mit Alkohol versetzte starke Mineralsäuren, so wie alkoholische Auflösungen von organischen Säuren, kohlensaure Salze nicht zu zerlegen vermögen. Eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Gas in Alkohol zerlegt nicht das kohlensaure Kali, aber kohlensaurer Baryt, Strontian, Bittererde und Natron werden mit Heftigkeit zersetzt. So wird eine Auflösung von essigsaurem Kali in Alkohol durch kohlensaures Gas unter Fällung von doppeltkohlensaurem Kali zerlegt, während die abgeschiedene Essigsäure zum Theil mit dem Alkohol Essigäther bildet. Vermischt man eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Kali in Wasser mit Essigsäure von 1,063 specif. Gewicht, der man ihr doppeltes Gewicht Alkohol zugesetzt hat, so schlägt sich ohne Aufbrausen doppeltkohlensaures Kali nieder, während die geistige Flüssigkeit essigsaures Kali enthält.

Alkoholat. Der Alkohol verhält sich gegen manche Salze ähnlich wie das Wasser, indem er damit feste Verbindungen eingeht, und die Stelle des Kristallwassers vertritt. Geschmolzenes Chlorcalcium löst sich z. B. in der Wärme in gröfserer Menge in Alkohol auf, als bei gewöhnlicher Temperatur, und beim starken Abkühlen einer solchen gesättigten Auflösung erhält man Kristalle von Chlorcalcium-Alkoholat in 3seitigen, schönen, gestreiften Tafeln, welche schon bei einer Temperatur von 30° schmelzen, und bei 96° allen Alkohol verlieren. Auf ähnliche Art verhält sich salpetersaurer Kalk, salpetersaure Magnesia, Manganchlorür und Zinnchlorür. Man hat ein ähnliches Verhalten bei dem Essigäther beobachtet.

Alkoholaturen. Zum Unterschied von den durch Ausziehen von trocknen Pflanzenstoffen mit Weingeist bereiteten Tincturen nennt man Alkoholatur eine Mischung von frischem Pflanzensaft mit Weingeist. Durch das Trocknen werden hauptsächlich narkotische Pflanzen verändert und ihre Wirksamkeit vermindert; aus diesem Grunde hat man schon längst die oben angeführte Form von Arzneimitteln vorgeschlagen, worin der Weingeist natürlich keinen anderen Zweck hat, als die Veränderung der in dem Saft enthaltenen wirksamen Materien zu verhindern. Nach den gewöhnlichen Vorschriften werden gleiche Theile des Pflanzensaftes, wie z. B. von Conium, Hyoscyamus etc. und Weingeist von 85 — 90 pCt vermischt, und nach dem Klarwerden aufbewahrt.

Digitized by Google

Alkoholometrie. Der Werth eines Weingeistes oder Branntweins wird alleinig durch seinen Alkoholgehalt bedingt. Ihn genau zu kennen ist daher ein grofses Bedürfniss, sowohl für Privatpersonen, die Weingeist zu kaufen haben, als auch für Regierungen, wenn sie eine Branntweinsteuer nach richtigen Grundsätzen erheben wollen. Aus diesem Bedürfniss ist die Alkoholometrie hervorgegangen, die Lehre, den Alkoholgehalt eines Weingeistes schnell zu bestimmen.

Eine solche Bestimmung kann auf zweifachem Wege geschehen, auf directem und auf indirectem.

Die directe Bestimmung wäre die mittelst einer chemischen Zerlegung, allein diese würde den Anforderungen wenig entsprechen. Denn einerseits vermögen wir Alkohol und Wasser bis jetzt noch gar nicht quantitativ mit Genauigkeit zu trennen, und andererseits würde eine Verbrennung des Weingeistes mit Kupferoxyd, wobei sich allerdings sein Alkoholgehalt aus der Menge der entstandenen Kohlensäure genau berechnen liefse, nicht blos viel zu umständlich, sondern auch in den Händen derer, die für gewöhnlich den Werth eines Branntweins abzuschätzen haben, ganz unausführbar seyn.

Daher hat man denn auch schon seit langer Zeit zu indirecten Bestimmungen seine Zuflucht genommen *), und zu einer solchen bieten, freilich mehr oder weniger vortheilhaft, alle physikalischen Eigenschaften die Hand, sobald sie einmal, ihrem Grade nach, für Weingeist von bekanntem Alkoholgehalt ermittelt worden sind.

So z. B. hat man in der Eigenschaft, beim Schütteln zu perlen, ein Kennzeichen, dass der Weingeist nicht weniger als ungefähr die Hälfte seines Volums an absolutem Alkohol enthält. Diese Probe, die holländische Probe (*preuve d'Hollande*), ist von gleichem Werth mit der sogenannten Pulverprobe, wobei man Weingeist auf Schiefspulver giefst, ihn anzündet, und, wenn nach seiner Verbrennung das Pulver verpufft, den Schluss zieht, er enthalte wenigstens vier Fünftel seines Volums an Alkohol. Beide Proben setzen nämlich nur eine Gränze für den Alkoholgehalt fest, und dies noch dazu mit ziemlicher Unsicherheit**), weshalb sie auch wenig oder gar nicht mehr in Gebrauch sind. Genauere Anzeigen liefern Eigenschaften, wie das Lichtbrechungsvermögen, die specifische Wärme, Spannkraft des Dampfs, Siedpunkt, specifisches Gewicht u. s. w. Was die drei ersteren betrifft, so hat man sie bis jetzt noch nicht benutzt; allein sie sind beim Alkohol und Wasser verschieden genug, dass man glauben sollte, sie könnten zur Erkennung

*) In älteren Zeiten wandte man eine directe Bestimmung an, die freilich heut zu Tage den mäfsigsten Ansprüchen auf Genauigkeit nicht genügen würde. Man liefs nämlich den zu prüfenden Weingeist in einem cylindrischen Gefäfse verbrennen, und beurtheilte die Stärke desselben aus der Menge des hinterlassenen Wassers. Weingeist von bedeutender Stärke hinterliefs dabei natürlich gar keinen Rückstand. — Ein anderes, auch wohl versuchtes Mittel besteht in der Hineinschüttung von trocknem kohlensauren Kali in den Weingeist. Es bilden sich dabei zwei Schichten, unten eine gesättigte Lösung von Kali in dem Wasser des Weingeistes, und oben eine von ziemlich entwässertem Alkohol. Wenn der Versuch in einer graduirten Röhre vorgenommen, das Kali in überschüssiger Menge zugesetzt, jede Verdampfung vermieden, und auch sonst mit Sorgfalt verfahren würde, sollte man meinen, diese Probe gäbe kein ganz zu verwerfendes Resultat.

**) Die letztere noch in so fern, als das Verpuffen des Schiefspulvers noch bei ziemlich wasserhaltigem Weingeist eintritt, sobald man nur wenig von ihm aufgegossen hat.

Digitized by Google

der Stärke eines Weingeistes dienlich seyn. Was dagegen den Siedpunkt des Weingeistes betrifft, so ist er wirklich in neuerer Zeit von Gröning als alkoholometrisches Kennzeichen vorgeschlagen und angewandt worden.

Gröning hat zu dem Ende folgende Tafel ausgearbeitet:

Siedpunkt	Alkoholgehalt in Volumsprocenten der siedenden Flüssigkeit	der übergehenden Flüssigkeit
77°25 C.	92	93
77,50	90	92
77,81	85	91,5
78,15	80	90,5
78,75	75	90
79,50	70	89
80,00	65	87
81,25	50	85
82,50	40	82
83,75	35	80
85,00	20	78
86,25	25	76
87,50	20	71
88,75	18	68
90,00	15	66
91,25	12	61
92,50	10	55
93,75	7	50
95,00	5	42
96,25	3	36
97,50	2	28
98,75	1	13
100,00	0	0

Eine grofse Genauigkeit können diese Angaben natürlich nicht haben, da der Alkoholgehalt sowohl bei der siedenden Flüssigkeit als beim Destillate sich während des Siedens fortwährend ändert, und man doch vom Destillate eine gewisse Menge haben muss, um seine Stärke prüfen zu können. Die Siedpunkte gelten übrigens nur für einen Barometerstand von etwa 28 Zoll Par. Maafs, und die Volumprocente, in welchen der Alkoholgehalt ausgedrückt ist, sind die, welche die siedende Flüssigkeit oder das Destillat bei 15°,6 C. zeigen würde.

Weit bequemer und genauer als durch die bisher angeführten Mittel lässt sich der Alkoholgehalt einer weingeistigen Flüssigkeit durch das specifische Gewicht bestimmen. Gegenwärtig wird es zu diesem Behufe ausschliefslich angewandt, und daher kann man denn auch mit Recht sagen, *die Alkoholometrie sey die Lehre, den Alkoholgehalt eines Weingeistes aus dessen specifischem Gewichte zu finden.* Sie setzt nothwendig voraus, dass der Weingeist keine anderen Bestandtheile enthalte, als Alkohol und Wasser, wenigstens nicht in solcher Menge, dass sie einen Einfluss auf das specifische Gewicht ausüben könnten.

Um das specifische Gewicht zu diesem Zwecke anzuwenden, muss man natürlich wissen, in welcher Beziehung es zum Alkoholgehalte steht. Wenn Alkohol und Wasser nach ihrer Vermischung zu Weingeist denselben Raum einnähmen, den sie vor ihrer Vermischung in Summe erfüllten, so liefse sich aus ihren absoluten und specifischen Gewichten das

Digitized by Google

specifische Gewicht des aus ihnen entstehenden Weingeistes berechnen. Allein Alkohol und Wasser ziehen sich bei der Vermischung immer zusammen, und zwar nach einem mit der Temperatur veränderlichen, nicht *a priori* zu bestimmenden Gesetze. Die Beziehung zwischen dem specifischen Gewichte und dem Alkoholgehalte eines Weingeistes lässt sich daher nur auf dem Wege der Erfahrung ermitteln.

Dergleichen experimentelle Bestimmungen, meistens durch das Mittel der Wägung, sind in älterer und neuerer Zeit beträchtlich viele angestellt. Wir wollen hier zunächst einige anführen, die aus dieser oder jener Rücksicht bemerkenswerth sind.

Wägungen von Richter, bei + 16° R. angestellt:
(Dessen: Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, St. 8. S. 74.)

Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten	Specifisches Gewicht
100,00	0,7920
74,71	0,8600
56,60	0,9010
41,00	0,9340
32,14	0,9525

Wägungen von Lowitz, angestellt bei + 16° R.:
(Crell's Chem. Annal. 1796. Bd. I. S. 195.)

Gewichtsprocente Alkohol	Specif. Gew.	Gewichtsprocente Alkohol	Specif. Gew.	Gewichtsprocente Alkohol	Specif. Gew.	Gewichtsprocente Alkohol	Specif. Gew.
100	791	75	856	50	914	25	965
99	794	74	859	49	917	24	966
98	797	73	861	48	919	23	968
97	800	72	863	47	921	22	970
96	803	71	866	46	923	21	971
95	805	70	868	45	925	20	973
94	808	69	870	44	927	19	974
93	811	68	872	43	930	18	976
92	813	67	875	42	932	17	977
91	816	66	877	41	934	16	978
90	818	65	880	40	936	15	980
89	821	64	882	39	938	14	981
88	823	63	885	38	940	13	983
87	826	62	887	37	942	12	985
86	828	61	889	36	944	11	986
85	831	60	892	35	946	10	987
84	834	59	894	34	948	9	988
83	836	58	896	33	950	8	989
82	839	57	899	32	952	7	991
81	842	56	901	31	954	6	992
80	844	55	903	30	956	5	994
79	847	54	905	29	957	4	995
78	849	53	907	28	959	3	997
77	851	52	909	27	961	2	998
76	853	51	912	26	963	1	999
						0	1000

Digitized by Google

Bestimmungen von Meifsner:
(Dessen Aräometrie. Bd. II. S. 27 und 30.)

Gewichts-procente	Specifisches Gewicht bei 16° R.	bei 14° R.	Volums-procente	Specifisches Gewicht bei 16° R.	bei 14° R.
100	0,791	0,793	100	0,791	0,793
95	0,805	0,807	95	0,809	0,811
90	0,818	0,822	90	0,824	0,829
85	0,831	0,835	85	0,839	0,843
80	0,843	0,847	80	0,854	0,857
75	0,856	0,859	75	0,867	0,869
70	0,868	0,870	70	0,880	0,883
65	0,880	0,883	65	0,893	0,896
60	0,892	0,895	60	0,906	0,907
55	0,904	0,906	55	0,917	0,919
50	0,915	0,917	50	0,928	0,930
45	0,926	0,929	45	0,938	0,940
40	0,937	0,939	40	0,947	0,949
35	0,947	0,949	35	0,955	0,958
30	0,955	0,958	30	0,963	0,964
25	0,963	0,965	25	0,969	0,970
20	0,970	0,971	20	0,975	0,976
15	0,977	0,977	15	0,981	0,980
10	0,984	0,983	10	0,987	0,986
5	0,992	0,991	5	0,993	0,993
0	1,000	1,000	0	1,000	1,000

Messungen von Gouvenain:

Alkoholgehalt in Volums-procenten	Specifisches Gewicht, das des Wassers bei 10° R. = 1000 genommen, bei				
	0° R.	5° R.	10° R.	15° R.	20° R.
10	989,50	988,25	987,00	985,75	984,50
20	979,50	978,00	976,50	975,00	973,50
30	971,75	969,25	966,75	964,25	961,75
40	960,00	956,50	953,00	949,50	946,00
50	943,00	939,00	935,00	931,00	927,00
60	924,00	919,00	914,00	909,00	904,00
70	900,30	895,15	890,00	884,85	979,70
80	874,40	869,20	864,00	858,80	853,60
90	846,50	841,25	836,00	850,75	825,50
100	810,60	805,30	800,00	794,70	789,40

Gouvenain mischte den Alkohol, den er als 100procentigen angenommen, dem Maafse nach mit Wasser, und zwar bei den angegebenen Temperaturen, die aber für beide Flüssigkeiten gleich waren (*Férussac Bullet. univers. des sciences math. T. VII. p.* 147.). Seine Angaben haben also nicht ganz die gewöhnliche Bedeutung, wie weiterhin näher erörtert werden wird.

Digitized by Google

Wägungen von Delezenne:

Alkoholgehalt in Gewichts-procenten	Specifisches Gewicht bei			
	0° C.	18° C.	36° C.	54° C.
0	1,00000	0,99855	0,99351	0,98721
5	0,99130	0,98983	0,98520	0,97736
10	0,98504	0,98261	0,97684	0,96805
15	0,98007	0,97587	0,96853	0,96050
20	0,97596	0,96974	0,96084	0,95054
25	0,97145	0,96312	0,95254	0,94097
30	0,96579	0,95588	0,94395	0,93166
35	0,95886	0,94682	0,93453	0,92133
40	0,95066	0,93781	0,92402	0,91058
45	0,93994	0,92733	0,91303	0,89963
50	0,93047	0,91682	0,90259	0,88801
55	0,92039	0,90605	0,89044	0,87594
60	0,90909	0,89474	0,87962	0,86382
65	0,89791	0,88338	0,86763	0,85194
70	0,88649	0,87180	0,85582	0,84047
75	0,87496	0,85974	0,84386	0,82884
80	0,86325	0,84834	0,83191	0,81693
85	0,85111	0,83561	0,81975	0,80414
90	0,83840	0,82310	0,80722	0,79099
95	0,82522	0,80974	0,79385	0,77790
100	0,81190	0,79539	0,78013	0,76436

Diese Versuche scheinen mit nicht gewöhnlicher Sorgfalt angestellt worden zu seyn. Die Gewichtsbestimmungen des Alkohols und Wassers, die beide in ihrem gewöhnlichen lufthaltigen Zustande angewandt wurden, geschahen mittelst der Methode der Doppelwägung, und zwar nach absolutem Gewicht, d. h. mit Berücksichtigung des ungleichen Gewichtsverlusts, den beide Körper in einem lufterfüllten Raume erleiden, wobei natürlich auch der Stand des Baro-, Thermo- und Hygrometers beachtet wurde. Der angewendete Alkohol war einige Male bei mäfsiger Wärme im Sandbade über sehr trocknes Chlorcalcium abgezogen; er hatte bei 0° die Dichte = 0,81190, die des Wassers bei derselben Temperatur = 1 gesetzt. Die Vermischung desselben mit Wasser geschah in einem Kolben mit langem und verstöpseltem Halse, damit nichts verdunste. (*Férussac Bullet. univers. des sciences math. T. VIII. p.* 132.).

Wägungen von Gilpin.

Die unter Blagden's Leitung von Gilpin gemachten Bestimmungen sind die genauesten und umfangsreichsten, welche wir gegenwärtig besitzen. Sie wurden zuerst im Jahre 1790 bekannt gemacht, dann, als man einige Fehlerquellen darin nachwies, revidirt, und, da man sie auch nun noch, vor ihrer Veröffentlichung, tadelte, zum zweiten Male wiederholt und in dieser Gestalt in den *Philosophical Transactions* für 1794 bekannt gemacht.

Im Allgemeinen kann man Bestimmungen der Art, wie die in Rede stehenden, auf viererlei Wege unternehmen. 1) Entweder kann man Alles messen, d. h. sowohl die Volume des Alkohols und des Wassers vor ihrer Vermischung, als auch nach der Vermischung das Volum des entstandenen Weingeistes. 2) Oder man kann die Mengen des Alkohols und des Wassers vor der Vermischung wägen, und das specifische Ge-

Digitized by Google

wicht des daraus hervorgegangenen Weingeistes durch Messung seines Volums bestimmen. Beide Methoden sind keiner grofsen Genauigkeit fähig. 3) Oder man kann den Alkohol und das Wasser vor der Vermischung messen, und das specifische Gewicht des Weingeistes durch Wägung bestimmen. Dies ist das von Gouvenain befolgte Verfahren. 4) Oder endlich, man kann alles durch Wägung bestimmen, die Menge des Alkohols und des Wassers vor ihrer Vermischung, und das specifische Gewicht des entstandenen Weingeistes.

Der letztere Weg ist der genaueste und auch der, welchen Gilpin einschlug. Er bestimmte, wie eben bemerkt, das specifische Gewicht des aus gewogenen Mengen von Alkohol und Wasser gebildeten Weingeistes durch Wägung, allein nicht nach der hydrostatischen Methode durch Einsenkung eines an einer Wage aufgehängten festen Körpers, sondern dadurch, dass er ein Glaskölbchen mit langem und engem Halse bis zu einem auf letzterem befindlichen Merkmale mit Weingeist füllte, und das Gewicht desselben auf einer äufserst genauen Wage bestimmte. Das Kölbchen fasste 2965 Gran destillirten Wassers, und hatte einen Hals von 1,5 Zoll Länge und 0,25 Zoll Durchmesser; es wurde so weit gefüllt, bis der Weingeist mit dem tiefsten Punkte seiner concaven Oberfläche im Niveau kam mit einem Diamantstrich auf dem Halse. Auf diese sehr mühsame Weise wurde das specifische Gewicht der vierzig Mischungen, die in nachstehender Tafel enthalten sind, bestimmt, und zwar bei den angegebenen funfzehn Temperaturen, so dass also die Gesammtzahl der Bestimmungen 600 beträgt.

Die beabsichtigte Temperatur wurde dem Weingeist auf verschiedene Weise gegeben: durch Hinstellen in kältere Luft oder kälteres Wasser, oder durch Anfassen des Gefäfses mit den Händen oder kurzes Eintauchen desselben in heifses Wasser. Immer wurde nach einer solchen Operation das Kölbchen umgeschüttelt, und die Temperatur durch ein eingetauchtes Thermometer ermittelt, auch die geringe Menge, die nach der Herausziehung des Thermometers am Weingeist fehlte, durch Auffüllen ersetzt, und zwar durch eine Portion desselben Weingeistes, die beinahe gleiche Temperatur besafs. Ein und derselbe Weingeist wurde bei allen funfzehn Temperaturen gewägt, was, wenn er auch dabei ein wenig von seinem Alkoholgehalte verloren haben sollte, doch sicherer, war, als für jede Temperatur eine frische Mischung zu machen. Bei allen diesen Versuchen wurde natürlich auf die Wärme-Ausdehnung des Kölbchens Rücksicht genommen und dieselbe berichtigt. Jede Angabe ist übrigens das Mittel aus wenigstens drei Wägungen, so dass also die gesammte Anzahl der allein bei der zweiten Wiederholung dieser Versuche angestellten Wägungen leicht auf 2000 steigen möchte.

Der Normalalkohol, aus Rum dargestellt, hatte bei der Normaltemperatur bei 60° F. das specifische Gewicht = 0,82514. Der Bequemlichkeit wegen wurde es = 0,825 angenommen, dafür aber auch an allen Zahlen der ganzen Tafel ein entsprechender Abzug gemacht, so dass man ohne Bedenken annehmen kann, die Bestimmungen seyen mit einem Alkoholgehalt von dem letzteren specifischen Gewichte unternommen.

Ungeachtet der Sorgfalt, welche Gilpin auf seine Wägungen verwandte, hat derselbe dennoch eine Berichtigung unterlassen, nämlich die Reduction der Gewichte des Alkohols, des Wassers und des Weingeistes auf den luftleeren Raum, und diese lässt sich jetzt auch nicht mehr an-

Digitized by Google

bringen, da die Temperatur der äufseren Luft und der Barometerstand nicht angegeben sind. Wenn Körper von ungleichem specifischen Gewichte gewägt werden, und man dabei eine grofse Genauigkeit verlangt, muss die genannte Reduction nothwendig vollzogen werden, da die Luft einen ungleichen Antheil von dem Gewichte solcher Körper aufhebt. Indess ist der Fehler hier nicht bedeutend. Gilpin hat seine Versuche bis auf 0,00001 angegeben. Ohne jene Reduction können sie bis auf 0,0001 richtig seyn, und dies übersteigt bei weitem die Genauigkeit, die je in der Praxis nothwendig seyn dürfte.

Nachstehende Tafeln enthalten nun die von Gilpin beobachteten Resultate, aus denen derselbe, durch Interpolation, für intermediäre Temperaturen und Alkoholgehalte 102 andere Tafeln hergeleitet hat, die wir schon des Raumes wegen übergehen müssen.

Specifisches Gewicht verschiedener Mischungen aus Alkohol (von 82500 specif. Gewicht bei 60° F.) und Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Das specifische Gewicht des Wassers bei 60° F. = 100000.

Temperatur	Hundert Gewichtstheile Alkohol und Gewichtstheile Wasser: 0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
30° F.	83896	84995	85957	86825	87585	88282	88921	89511	90054	90558	91023
35	672	769	729	587	357	059	701	294	89839	345	90811
40	445	539	507	361	184	87538	481	073	617	127	596
45	214	310	277	131	86905	613	255	88849	396	89909	380
50	82977	076	042	85902	676	384	030	626	174	684	160
55	736	83834	84802	664	441	150	87796	393	88945	458	89933
60	500	599	568	430	208	86918	569	169	720	232	707
65	262	362	334	193	85976	686	337	87938	490	006	479
70	023	124	092	84951	736	451	105	705	254	88773	252
75	81780	82878	83851	710	496	212	86864	466	018	538	018
80	530	631	603	467	248	85966	622	228	87776	301	88781
85	291	396	371	243	036	757	411	021	590	120	609
90	044	150	126	001	84797	518	172	86787	360	87889	376
95	80794	81900	82877	83753	550	272	85928	542	114	654	146
100	548	657	639	513	038	031	688	302	86879	421	87915

Temperatur	Hundert Gewichtstheile Alkohol und Gewichtstheile Wasser: 55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
30° F.	91449	91847	92217	92563	92889	93191	93474	93741	93991	94222
35	241	640	009	355	680	92986	274	541	790	025
40	026	428	91799	151	476	783	072	341	592	93827
45	90812	211	584	91937	264	570	92859	131	382	621
50	596	90997	370	723	051	358	647	92919	177	419
55	367	768	144	502	91837	145	436	707	92963	208
60	144	549	90927	287	622	91933	225	499	758	002
65	89920	328	707	066	400	715	010	283	546	92794
70	695	104	484	90847	181	493	91793	069	333	580
75	464	89872	252	617	90952	270	569	91849	111	364
80	225	639	021	385	723	046	340	622	91891	142
85	043	460	89843	209	558	90882	186	465	729	91969
90	88817	230	617	89988	342	668	90967	248	511	751
95	588	003	390	763	119	443	747	029	290	531
100	357	88769	158	536	89889	215	522	90805	066	310

Digitized by Google

Temperatur	Hundert Gewichtstheile Wasser und Gewichtstheile Alkohol: 95	90	85	80	75	70	65	60	55	50
30° F.	94417	94675	94920	95173	95429	95681	95944	96209	96470	96719
35	249	484	734	94988	246	502	772	048	315	579
40	058	295	547	802	060	328	602	95879	159	434
45	93860	096	348	605	94871	143	423	703	95993	280
50	658	93897	149	414	683	94958	243	534	811	126
55	452	696	93948	213	486	767	057	357	662	95966
60	247	493	749	018	296	579	94876	181	493	804
65	040	285	546	93822	099	388	689	000	318	635
70	92828	076	337	616	93898	193	500	94813	139	469
75	613	92865	132	413	695	93989	301	623	94957	292
80	393	646	92917	201	488	785	102	431	768	111

Temperatur	Hundert Gewichtstheile Wasser und Gewichtstheile Alkohol: 45	40	35	30	25	20	15	10	5
30° F.	96967	97200	97418	97635	97860	98108	98412	98814	99334
35	840	086	319	556	801	076	397	804	344
40	706	96967	220	472	737	033	373	795	345
45	563	840	110	384	666	97980	338	774	338
50	420	708	96995	284	589	920	293	745	316
55	272	575	877	181	500	847	239	702	284
60	122	437	752	074	410	771	176	654	244
65	95962	288	620	96959	309	688	106	594	194
70	802	143	484	836	203	596	028	527	134
75	638	95987	344	708	086	495	97943	454	066
80	467	826	192	568	96963	385	845	367	98991

Diese Gilpin'schen Bestimmungen geben, wie zu ersehen, den Alkoholgehalt des Weingeistes in Gewichtstheilen an, wodurch sie für den Handel, wo man den Weingeist nicht wägt, sondern misst, nur eine indirecte Anwendung gestatten; ferner drücken sie die Stärke des Weingeistes in dem Gehalt an einem Alkohol aus, der selber nicht wasserfrei ist, und endlich, was freilich weniger sagen will, ist darin das specifische Gewicht des Weingeistes bezogen auf das des Wassers bei der Temperatur 60° F. Aus diesen Gründen war eine Umarbeitung der Gilpin'schen Tafeln längst wünschenswerth.

Eine solche Umarbeitung ist endlich im Jahre 1811 von Tralles ausgeführt worden, als derselbe abseiten der preufsischen Regierung den Auftrag erhielt, den bequemsten und sichersten Weg zur Erhebung der Branntweinsteuer anzugeben. In Folge dess hat Tralles aus den Gilpin'schen Tafeln andere hergeleitet, welche die Stärke des Weingeistes im Gehalt an wasserfreiem Alkohol, ausgedrückt in Volumsprocenten des Weingeistes, und das specifische Gewicht desselben in Bezug auf das des Wassers beim Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit angeben. Auch hat Tralles die dazu nöthige Ergänzung der Gilpin'schen Versuche unternommen, nämlich ausgemittelt, wie viel Wasser der zu diesen Versuchen angewandte Alkohol noch enthalte. Zu dem Ende verschaffte er sich einen durch Rectification über Chlorcalcium möglichst entwässerten Alkohol, ermittelte durch eine Reihe von Versuchen, dass derselbe bei 60° F. das specifische Gewicht = 0,7939 haben würde [das specifische Gewicht des Wassers beim Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit (39°,83 F.) dabei = 1 genommen], und setzte endlich fest, dass der Gilpin'sche

Digitized by Google

Normalalkohol, der bei 60° F. das specifische Gewicht = 0,825 (gegen das des Wassers bei derselben Temperatur = 1) besafs, zusammengesetzt sey, dem Gewichte nach, aus 89,2 von jenem wasserfreien Alkohol und 10,8 Wasser, oder, dem Maafse nach, aus 92,6 von ersterem.

Nach diesen Datis und den Gilpin'schen Wägungen sind nun die folgenden Tafeln berechnet.

I. Specifisches Gewicht eines Weingeistes von verschiedener Stärke bei 60° Fahrenheit; das des Wassers bei dem Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit dabei = 10000 gesetzt.

Alkoholgehalt desselb. Volumsprocente	Weingeist specif. Gewicht bei 60° F.	Unterschiede	Alkoholgehalt desselb. Volumsprocente	Weingeist specif. Gewicht bei 60° F.	Unterschiede	Alkoholgehalt desselb. Volumsprocente	Weingeist specif. Gewicht bei 60° F.	Unterschiede
0	9991	15	34	9596	13	68	8941	24
1	9976	15	35	9583	13	69	8917	24
2	9961	14	36	9570	13	70	8892	25
3	9947	14	37	9556	14	71	8867	25
4	9933	14	38	9541	15	72	8842	25
5	9919	13	39	9526	15	73	8817	25
6	9906	13	40	9510	16	74	8791	26
7	9893	12	41	9494	16	75	8765	26
8	9881	12	42	9478	16	76	8739	26
9	9869	12	43	9461	17	77	8712	27
10	9857	12	44	9444	17	78	8685	27
11	9845	11	45	9427	17	79	8658	27
12	9834	11	46	9409	18	80	8631	27
13	9823	11	47	9391	18	81	8603	28
14	9812	10	48	9373	18	82	8575	28
15	9802	11	49	9354	19	83	8547	28
16	9791	10	50	9335	19	84	8518	29
17	9781	10	51	9315	20	85	8488	30
18	9771	10	52	9295	20	86	8458	30
19	9761	10	53	9275	20	87	8428	30
20	9751	10	54	9254	21	88	8397	31
21	9741	10	55	9234	20	89	8365	32
22	9731	11	56	9213	21	90	8332	33
23	9720	10	57	9192	22	91	8299	33
24	9710	10	58	9170	22	92	8265	34
25	9700	11	59	9148	22	93	8230	35
26	9689	10	60	9126	22	94	8194	36
27	9679	11	61	9104	22	95	8157	37
28	9668	11	62	9082	22	96	8118	39
29	9657	11	63	9059	23	97	8077	41
30	9646	12	64	9036	23	98	8034	43
31	9634	12	65	9013	23	99	7988	46
32	9622	13	66	8989	24	100	7939	49
33	9609	13	67	8965	24			

Wie diese Tafel zu verstehen sey, bedarf wohl nur einer Andeutung. Hätte man z. B. einen Weingeist, der bei 60° F. (12⅘° R. oder 15⅝° C.) das specifische Gewicht 8941 besäfse (das specifische Gewicht des Wassers bei 39°83 F. dabei = 10000 genommen), so zeigt die danebenstehende Zahl 68 an, dass derselbe 68 Volumsprocente, oder in 100 Maafs 68 Maafs wasserfreien Alkohol enthält. Wäre sein specifisches Gewicht = 8947, also zwischen 8965 und 8941, so ziehe man 8941

Digitized by Google

von 8965 ab, ziehe auch 8941 von 8947 ab, und stelle dann die Proportion auf: 8965 — 8941 oder 24 verhält sich zu 8947 — 8941 oder 6 wie 68 — 67 oder 1 zu der Zahl, die von 68 abgezogen werden muss, um den Alkoholgehalt zu erhalten, der dem specifischen 8947 entspricht. Dadurch findet sich jene Zahl = ¼, und also der gesuchte Alkoholgehalt = 68 — ¼ = 67¾. In 100 Maafs des Weingeistes von 8947 specifischem Gewicht bei 60° F. sind also 67¾ Maafs absoluten Alkohols enthalten *).

Aus dieser Tafel kann man auch, wenn man das specifische Gewicht eines Weingeistes kennt, den Alkoholgehalt desselben in Gewichtsprocenten finden.

Bekanntlich ist das absolute Gewicht eines Körpers gleich seinem specifischen Gewichte multiplicirt mit seinem Volum (das specifische Gewicht ist nämlich nichts anderes als das absolute Gewicht für das Volum = 1). Bezeichnet man nun das absolute Gewicht, das specifische Gewicht und das Volum für den Weingeist respective mit P, S, V, und für den darin enthaltenen wasserfreien Alkohol mit p, s, v, so hat man:

$$\begin{matrix} p = sv; \\ P = SV; \end{matrix} \qquad \text{also} \qquad \frac{p}{P} = \frac{sv}{SV} \quad \text{oder} \quad p = \frac{s}{S}v,$$

wenn man P sowohl wie V gleich 100 setzt, wodurch p Gewichts- und v Volumsprocente bezeichnen. Kennt man nun S, d. h. das specifische Gewicht des Weingeistes, so findet man aus der Tafel direct seinen Alkoholgehalt in Volumensprocenten v. Man braucht also v nur mit s, dem specifischen Gewicht des wasserfreien Alkohols, zu multipliciren, und durch S, dem specifischen Gewicht des Weingeistes, zu dividiren. Der Quotient ist p, oder die Zahl der Gewichtsprocente.

Ist, wie oben, $S = 8941$, so hat man $v = 68$, also

$$p = \frac{7939}{8941} \cdot 68 = 60{,}38,$$

d. h. hundert Pfund Weingeist von 8941 specifischem Gewicht bei 60° F. enthalten 60,38 Pfund wasserfreien Alkohols von 7939 specifischem Gewicht, bei derselben Temperatur genommen und dabei das specifische Gewicht des Wassers bei 39°,83 F. = 10000 gesetzt.

Das Merkwürdigste in wissenschaftlicher Hinsicht, was sich aus dieser Tafel ergiebt, ist übrigens: dass die Unterschiede der specifischen Gewichte mit steigendem Alkoholgehalte erst abnehmen und dann langsam wieder zunehmen.

---

*) Man darf indess daraus nicht schliefsen, dass der Wassergehalt 32¼ Maafs betrage; vielmehr ist dieser immer gröfser als die Differenz zwischen dem Volum des Weingeistes und dem Volum des darin enthaltenen Alkohols, wie weiterhin noch ausführlicher erörtert werden wird.

Digitized by Google

II. Specifisches Gewicht eines Weingeistes von verschiedener Stärke bei Temperaturen von 30° F. bis 100° F.; das des Wassers bei 39°,83 F. = 10000.

Alkoholgehalt b. 60° F. in Volumsprocent.	Specif. Gewicht des Weingeistes bei 60° F.	*Zunahme* des für 60° F. geltenden spec. Gewichts bei folgenden Graden Fahrenheit:							*Abnahme* des für 60° F. geltenden spec. Gewichts bei folgenden Graden Fahrenheit:							
		55°	50°	45°	40°	35°	30°		65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
0	9991	4	7	9	9	10	7	0	5	11	17	24	32	40	50	60
5	9919	4	7	9	10	10	9	5	5	11	18	25	33	42	51	62
10	9857	5	9	12	14	15	15	10	6	13	20	29	37	47	57	68
15	9802	6	12	17	21	23	25	15	7	15	25	34	44	55	67	79
20	9751	8	16	23	29	35	39	20	9	19	30	41	53	66	79	93
25	9700	10	21	31	39	48	56	25	11	24	36	50	63	78	93	109
30	9646	13	26	39	51	62	73	30	14	28	43	59	75	91	108	125
35	9583	16	31	46	61	75	89	35	17	33	50	68	86	104	122	141
40	9510	18	35	52	70	87	103	40	18	37	56	75	94	114	134	154
45	9427	19	39	57	76	94	112	45	20	40	60	80	101	122	143	164
50	9335	20	40	60	80	99	118	50	21	42	63	84	106	128	150	173
55	9234	21	42	63	84	104	124	55	22	43	65	87	109	132	155	178
60	9126	22	43	65	86	107	127	60	22	44	67	90	113	136	159	183
65	9013	22	45	67	88	109	130	65	22	45	68	92	115	138	162	187
70	8892	22	45	68	90	112	133	70	23	46	69	93	117	141	165	190
75	8765	23	46	68	91	113	135	75	23	46	70	94	119	143	167	192
80	8631	23	47	70	92	115	137	80	23	47	71	96	120	144	169	194
85	8488	23	47	70	93	116	139	85	24	48	72	96	121	145	170	195
90	8332	24	48	71	94	117	140	90	24	48	72	97	121	146	171	196

Die frühere Tafel I galt blos für die Temperatur 60° F.; diese hingegen erstreckt sich auf das ganze Temperatur-Intervall von 30 bis 100° F., giebt aber dafür erstlich nur an, um wieviel das specifische Gewicht gröfser oder kleiner als das bei 60° F. ist, je nachdem der Weingeist eine niedere oder höhere Temperatur als 60° F. besitzt, und dann liefert sie diese Angabe sowohl in Beziehung auf die Fahrenheitschen Grade, als auf die Volumsprocente des Alkoholgehalts nur von fünf zu fünf, wodurch beim Gebrauche häufiger Interpolationen nöthig werden als bei der Tafel I. Diese Interpolationen haben übrigens gar keine Schwierigkeiten. Verlangt man den Alkoholgehalt eines Weingeistes zu wissen für den Fall, dass blos sein specifisches Gewicht oder blos seine Temperatur genau in der Tafel enthalten ist, so verfährt man ganz so, wie bei der Tafel angegeben wurde. Wäre aber weder das specifische Gewicht noch die Temperatur genau in der Tafel enthalten, sollte man

Digitized by Google

z. B. den Alkoholgehalt für das specifische Gewicht = 9321 und die Temperatur = 77° F. aufsuchen, so verfährt man folgendermafsen. Aus der Tafel hat man zunächst die specifischen Gewichte:

Procente Alkohol	für 75°	für 80°	Diff.
45	9427 — 60 = 9367	9427 — 80 = 9347	20
50	9335 — 63 = 9272	9335 — 84 = 9251	21
Diff. 5	95	96	

Daraus ergiebt sich:

	für 77°
und für 45 Procent Alkohol . .	9359
- 50 - - . .	9263,6
	95,4

Nimmt man diese Differenz in runder Zahl zu 95 an, so kommt auf jedes Procent vom Alkoholgehalt eine Partialdifferenz von 19.

Nun war das angegebene specifische Gewicht gleich 9321 und 9359 — 2 × 19 = 9321. Folglich entspricht dem specifischen Gewicht 9321 bei der Temperatur 77° F. ein Alkolgehalt von 45 + 2, d. h. von 47 Volumsprocenten.

Noch ist eine wichtige Bemerkung nicht zu übersehen, die ihre Anwendung findet, sobald die Temperatur unter oder über 60° F. liegt. Für alle diese Fälle giebt nämlich die Tafel an, nicht wie viel Maafs absoluten Alkohols in 100 Maafs eines Weingeistes von bekanntem specifischen Gewicht und bekannter Temperatur enthalten sind, sondern wie viel Maafs von ersterem im Weingeist enthalten seyn würden, wenn dieser die Temperatur von 60° F. besäfse. Weingeiste von 9347 specifischem Gewicht bei 80° F. Temperatur enthält z. B. nicht 45 Volumsprocente an absolutem Alkohol von 80° F., wie man vielleicht aus der Tafel schliefsen könnte, sondern würde diese Volumsmenge an absolutem Alkohol von 60° F. Temperatur enthalten, wenn man ihn bis auf 60° F. abkühlte, wo er dann das specifische Gewicht = 9427 besäfse.

Diese Aenderung der Volumsverhältnisse ist eine nothwendige Folge davon, dass der wasserfreie Alkohol sich anders, und zwar stärker mit steigender Temperatur, ausdehnt, als der wasserhaltige Alkohol oder Weingeist. Die Volumsprocente haben daher auch nur dann ein festes Verhältniss zu den Gewichtsprocenten, wenn sie, wie in der Tafel II., für eine feste Temperatur gemeint sind. Es würde übrigens nicht schwer seyn, Tafeln zu entwerfen, welche die Volumsprocente des Alkoholgehalts für die jedesmalige Temperatur des Weingeistes angäben; allein dieselben hätten für die Praxis keinen Nutzen.

Die Tafel II. giebt das specifische Gewicht weingeistiger Flüssigkeiten von verschiedenem Alkoholgehalt und verschiedener Temperatur, allein nicht so, wie man es unmittelbar findet, wenn man diese Flüssigkeiten in einem Gefäfse von bekanntem Rauminhalt abwägt, oder den Gewichtsverlust eines in sie eingetauchten festen Körpers bestimmt, oder ein Aräometer in dieselben einsenkt. Sie giebt vielmehr das specifische Gewicht, berichtigt wegen der Ausdehnung des zur Bestimmung desselben angewandten festen Körpers, oder das wahre specifische Gewicht. Und wenn man sie also zur praktischen Bestimmung des Alkoholgehalts

Digitized by Google

einer weingeistigen Flüssigkeit anwenden wollte, müsste man das specifische Gewicht, wie man es gefunden, das sogenannte scheinbare specifische Gewicht, erst auf wahres zurückführen.

Um dieser Zurückführung überhoben zu seyn, hat Tralles die folgende Tafel berechnet, welche die Volumsprocente Alkohol, die der Weingeist bei 60° F. enthalten würde, sogleich aus dem scheinbaren specifischen Gewicht, bestimmt bei Temperaturen zwischen 30° F. und 85° F., finden lassen, sobald man zu dieser Bestimmung, wie es gewöhnlich der Fall ist, einen Glaskörper oder einen Messingkörper angewandt hat. Die Tafel entspricht nun der Nro II. mittelst einer einfachen Division der dort enthaltenen Zahlen durch die Ausdehnung, welche das Volum des Glases oder Messings in der Wärme erleidet. Sie bedarf daher keiner weiteren Erläuterung.

III. 100 Maafse Weingeist, dessen scheinbares specifisches Gewicht, durch einen Glaskörper bestimmt, bei nachstehenden Graden Fahrenheit's die angegebenen Werthe besitzt, würden bei 60° F. an Alkohol von 7939 specif. Gewicht und 60° F. enthalten:

Maafse Alkohol	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994	9991	9987	9981	9976	9970	9962
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759	9751	9743	9733	9723	9713	9701
25	9752	9745	9737	9729	9720	9709	9700	9690	9678	9666	9653	9640
30	9715	9705	9694	9683	9671	9658	9646	9633	9619	9605	9590	9574
35	9668	9655	9641	9627	9612	9598	9583	9567	9551	9535	9518	9500
40	9609	9594	9577	9560	9544	9527	9510	9493	9474	9456	9438	9419
45	9535	9518	9500	9482	9464	9445	9427	9408	9388	9369	9350	9329
50	9449	9431	9413	9393	9374	9354	9335	9315	9294	9274	9253	9232
55	9354	9335	9316	9295	9275	9254	9234	9213	9192	9171	9150	9128
60	9249	9230	9210	9189	9168	9147	9126	9105	9083	9061	9039	9016
65	9140	9120	9099	9078	9056	9034	9013	8992	8969	8947	8924	8901
70	9021	9001	8980	8958	8936	8913	8892	8870	8847	8825	8801	8778
75	8896	8875	8854	8832	8810	8787	8765	8743	8720	8697	8673	8649
80	8764	8743	8721	8699	8676	8653	8631	8609	8585	8562	8538	8514
85	8623	8601	8579	8556	8533	8510	8488	8465	8441	8418	8394	8370
90	8469	8446	8423	8401	8379	8355	8332	8309	8285	8262	8238	8214

Reductionstäfelchen für einen Messingkörper.

Von den specifischen Gewichten zu subtrahiren:						Zu den specifischen Gewichten zu addiren:					
− 5	− 4	− 3	− 2	− 2	− 1	0	+ 1	+ 2	+ 2	+ 3	+ 4

Mittelst dieser Tafel findet man demnach aus dem scheinbaren specifischen Gewicht eines Weingeistes, bei welcher Temperatur zwischen 30° und 85° F. man es auch bestimmt haben möge, wie viel Volumsprocente wasserfreien Alkohols dieser Weingeist bei 60° F. enthalten würde. Hätte man z. B. bei 75° F. mittelst eines Glas-Aräometers das specifische Gewicht 8562 (oder mittelst eines Messing-Aräometers das: 8564) gefunden, so würde dieser Weingeist bei 60° F. 80 Volumsprocente wasserfreien Alkohol enthalten, und wenn man also eine Masse von z. B.

Digitized by Google

350 Quart dieses Weingeistes von 60° F. besäfse, so würden darin 280 Quart absoluten Alkohols enthalten seyn. Allein sehr selten wird die Masse Weingeist, von der man die Probe abgenommen und auf ihr specifisches Gewicht geprüft hat, genau die Temperatur 60° F. besitzen; und fragt man nun, wie viel von dem Normal-Alkohol in ihr enthalten ist, so hat man, ungeachtet der obigen Tafel, noch eine Rechnung zu machen. Wäre die Temperatur der angeführten Weingeistmasse z. B. 70° F., so müsste man erst berechnen, wie viel Quart die bei 70° F. gemessenen 350 Quart bei 60° F. erfüllen würden, und dann hätte man diese gefundene Zahl von Quarten zu multipliciren mit $^{80}/_{100}$ oder 0,8 als dem Alkoholgehalt des geprüften Weingeists. Das Product wäre dann die Zahl der Quarte an Alkohol von 60° F., die in 350 Quart 80procentigem Weingeist von 70° F. enthalten sind.

Die eben erwähnte Volumsberechnung lässt sich mittelst der Tafel II. vollziehen. Für das gegebene Beispiel ist sie folgende. Das specifische Gewicht des 80procentigen Weingeists ist, gemäfs jener Tafel, bei 60° F. = 8631, und bei 70° F. = 8584. Die Volume einer Masse verhalten sich aber umgekehrt wie die specifischen Gewichte derselben. Folglich hat man die Proportion:

$$8631 : 8584 = 350 : x$$

und *daraus* x oder Volum der Weingeistmasse bei 60° F., in Quarten ausgedrückt, = 348,1. Diese Zahl mit 0,8, dem Alkoholgehalt des Weingeists, multiplicirt, giebt 278,48. Statt 280 Quart wasserfreien Alkohols von 60° F., die bei dieser Temperatur in den 350 Quart Weingeist enthalten seyn würden, sind also nur 278,48 Quart darin, wenn der Weingeist die Temperatur 70° F. besitzt *).

Um auch dieser Rechnung überhoben zu seyn, hat Tralles die folgende Tafel gegeben, welche indess nur für den eingeschränkten Fall gilt, dass das specifische Gewicht der Weingeistprobe genau bei der Temperatur, welche die übrige Weingeistmasse besitzt, und bei welcher ihr *Volum* gemessen wurde, bestimmt worden sey. In allen übrigen *Fällen muss* man eine Rechnung wie die eben angeführte unternehmen.

---

*) Genau genommen, dürfte man zu dieser Berechnung nicht die Taf. II. anwenden, sondern müsste die Ausdehnung des Gefäfses, worin der Weingeist enthalten ist, mit berücksichtigen. Wäre es z. B. von Glas, so wäre es richtiger, die Taf. III. zu gebrauchen. Indess ist der Unterschied, der aus einer Vernachlässigung der Ausdehnung des Gefäfses entspringt, nicht erheblich.

Digitized by Google

IV. 100 Maafse Weingeist, dessen scheinbares specifisches Gewicht, durch einen Glaskörper bestimmt, bei nachstehenden Graden Fahrenheits die angegebenen Werthe besitzt, würden bei denselben Temperaturen an Alkohol von 7939 specif. Gewicht und 60° F. enthalten:

Maafse Alkohol	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994	9991	9987	9981	9976	9970	9962
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9868	9869	9868	9867	9865	9861	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9823	9822	9820	9817	9813	9807	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9786	9782	9777	9772	9766	9759	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9753	9746	9738	9729	9720	9709	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9717	9707	9695	9684	9672	9659	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9671	9658	9644	9629	9614	9599	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9615	9598	9581	9563	9546	9528	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9544	9525	9506	9486	9467	9447	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9460	9440	9420	9399	9378	9356	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9368	9347	9325	9302	9279	9256	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9267	9245	9222	9198	9174	9150	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9162	9138	9113	9088	9063	9038	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	9046	9021	8996	8970	8944	8917	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8925	8899	8873	8847	8820	8792	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8798	8771	8744	8716	8688	8659	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8663	8635	8606	8577	8547	8517	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8517	8486	8455	8425	8395	8363	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Reduction für Messing auf Glas.

Zu den specifischen Gewichten zu addiren:						Von den specifischen Gewichten zu subtrahiren:					
+ 5	+ 4	+ 3	+ 2	+ 2	+ 1	0	− 1	− 2	− 2	− 3	− 4

Um die Verschiedenheit dieser Tafel von den beiden vorhergehenden recht klar einzusehen, bezeichne V_{60} das Volum des Weingeistes bei 60° F., eben so V_t das Volum desselben bei irgend einem andern Grade der Fahrenheitschen Skale, endlich v_{60} das Volum, welches der in diesem Weingeist enthaltene wasserfreie Alkohol bei 60° F. einnimmt. Dann giebt

Taf. II. das Verhältniss $\frac{v_{60}}{V_{60}}$ wenn das wahre specifische Gewicht des Weingeistes bei irgend einer Temperatur zwischen 30 und 100° F. bekannt ist.

Taf. III. - - $\frac{v_{60}}{V_{60}}$ wenn das scheinbare specifische Gewicht desselben bei irgend einer Temperatur zwischen 30 und 85° F. mittelst eines Glas- oder Mesingkörpers bestimmt und das Volum der Weingeistmasse bei 60° F. gemessen ist.

Taf. IV. - - $\frac{v_{60}}{V_t}$ wenn das scheinbare specifische Gewicht desselben mittelst eines Glas- oder Messingkörpers bei irgend einer Temperatur zwischen 30 und 85° F. bestimmt, und zu-

Digitized by Google

gleich das Volum des Weingeistes bei derselben Temperatur gemessen worden ist.

Das Verhältniss $\frac{v_{60}}{V_{60}}$ nennen die Franzosen Stärke (*force*) des Weingeistes, nur dass sie statt 60° F. eine andere Normaltemperatur, nämlich 15° C., nehmen; das Verhältniss $\frac{v_{60}}{V_t}$ dagegen wird von ihnen Gehalt (*richesse*) genannt, und auch von Tralles mit dem Namen wahrer Alkoholgehalt belegt.

Die Tafeln II, III und IV enthalten die Grunddata zur gesammten Alkoholometrie. Mittelst ihrer kann man alle hierher gehörigen Aufgaben lösen. Auf welche Weise man dabei das specifische Gewicht des Weingeistes zu bestimmen habe, müssen die Umstände entscheiden. Die gröfste Genauigkeit gewähren die hydrostatischen Wägungen, die meiste Bequemlichkeit hingegen die Aräometer. Für die praktischen Bedürfnisse hat man daher ganz allgemein die Aräometer eingeführt, und zwar diejenigen mit fester Skale. Um den Gebrauch dieser Instrumente noch mehr dem speciellen Zwecke anzupassen, hat man ihre Skalen so eingerichtet, dass sie nicht erst die specifischen Gewichte des Weingeistes, sondern unmittelbar den Alkoholgehalt desselben in Procenten angeben, meist in doppelter Weise, in Gewichts- und in Volumsprocenten.

Aräometer, mit einer solchen Skale versehen, nennt man Alkoholometer. Gewöhnlich sind sie von Glas, und diese möchten auch wohl im Allgemeinen vorzuziehen seyn; indess werden sie auch von Messing verfertigt.

Die Anfertigung der Alkoholometer ist Sache der Künstler. Die Beurtheilung ihrer Zweckmäfsigkeit fällt aber dem Physiker und Chemiker anheim.

Um Beides, die Anfertigung dieser Instrumente und die Beurtheilung ihrer Güte, zu erleichtern, hat Tralles die folgende Tafel berechnet.

Digitized by Google

V. Alkoholometer-Skale für Volumprocente, bei 60° F.

Alkoholgehalt. Volume	Länge des einsinkenden Theils v. Halse	Gröfse der Abtheilungen	Alkoholgehalt. Volume	Länge des einsinkenden Theils v. Halse	Gröfse der Abtheilungen	Alkoholgehalt. Volume	Länge des einsinkenden Theils v. Halse	Gröfse der Abtheilungen
0	9		34	420	13	68	1184	30
1	24	15	35	434	14	69	1215	31
2	39	15	36	449	15	70	1246	31
3	54	15	37	465	16	71	1278	32
4	68	14	38	481	16	72	1310	32
5	82	14	39	498	17	73	1342	32
6	95	13	40	515	17	74	1375	33
7	108	13	41	533	18	75	1409	34
8	121	13	42	551	18	76	1443	34
9	133	12	43	569	18	77	1478	35
10	145	12	44	588	19	78	1514	36
11	157	12	45	608	20	79	1550	36
12	169	12	46	628	20	80	1587	37
13	180	11	47	648	20	81	1624	37
14	191	11	48	669	21	82	1662	38
15	202	11	49	690	21	83	1701	39
16	213	11	50	712	22	84	1740	39
17	224	11	51	735	23	85	1781	41
18	235	11	52	758	23	86	1823	42
19	245	10	53	782	24	87	1866	43
20	256	10	54	806	24	88	1910	44
21	266	10	55	830	24	89	1955	45
22	277	11	56	854	24	90	2002	47
23	288	11	57	879	25	91	2050	48
24	299	11	58	905	26	92	2099	49
25	310	11	59	931	26	93	2150	51
26	321	11	60	957	26	94	2203	53
27	332	11	61	984	27	95	2259	56
28	344	12	62	1011	27	96	2318	59
29	355	11	63	1039	28	97	2380	62
30	367	12	64	1067	28	98	2447	67
31	380	13	65	1096	29	99	2519	72
32	393	13	66	1125	29	100	2597	78
33	407	14	67	1154	29			

Um nach dieser Tafel ein Alkoholometer zu graduiren, oder ein bereits graduirtes zu prüfen, lässt man das Instrument successiv bei 60° F. in wasserfreiem Alkohol und in reinem Wasser schwimmen, bezeichnet die Punkte, bis zu welchen es in beiden Flüssigkeiten einsinkt, theilt den Zwischenraum in 2597 — 9 = 2588 gleiche Theile, und numerirt sie der Reihe nach, dabei den Punkt, bis zu welchem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 9 bezeichnend, wodurch der andere feste Punkt die Zahl 2597 bekommt. Mit Hülfe dieser Skale von gleichgrofsen Theilen und der obigen Tafel ergiebt sich dann die Gröfse, welche die Theile der Alkoholometerskale haben müssen, wenn sie bei 60° F. richtige Volumsprocente angeben sollen. Man sieht, dass die Grade dieser Skale etwa bis zum zwanzigsten an Gröfse abnehmen, und von hier aus wieder bis zum hundertsten in steigendem Verhältniss wachsen. Dies ist eine Folge der analogen Eigenschaft, welche die Progression der in der Tafel I enthaltenen specifischen Gewichte darbietet, denn die zuletzt gegebene Tafel ist aus jener Tafel I hergeleitet, und zwar nach folgenden Grundsätzen:

Digitized by Google

Der eingetauchte Theil eines jeden Aräometers, welches in einer Flüssigkeit schwimmt, verdrängt von dieser ein Volum, welches ein gleiches Gewicht wie das ganze Instrument besitzt. Es müssen also auch beim Alkoholometer die Stücke von seinem untern Ende an bis zu den verschiedenen Theilpunkten seiner Skale gleich seyn den Volumen eines eben so viel als das Instrument wiegenden Quantums der weingeistigen Flüssigkeiten, welche das Instrument bis zu jenen Theilpunkten einsinken lassen. Und die Abstände dieser Punkte von demjenigen Punkt, bis zu welchem das Alkoholometer in reinem Wasser einsinkt, müssen ferner gleich seyn den Unterschieden zwischen jenen Volumen und dem Volum des Wassers, welches so viel wiegt, als das ganze Instrument. Kennte man das Gewicht des Alkoholometers und beliebiger Stücke desselben, so liefse sich darnach schon die Skale für dasselbe entwerfen; allein dies Verfahren würde nicht nur in der Praxis mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft seyn, sondern auch immer nur die Skale für ein individuelles Instrument liefern.

Bequemer und sicherer ist es, den Punkt, bis zu welchem das Alkoholometer in Wasser einsinkt, d. h. das Wasservolum, welches so viel wiegt, als das Instrument, durch einen Versuch zu bestimmen und dann die Tafel V zu gebrauchen. Diese Tafel giebt nämlich den vorhin erwähnten Volumsunterschied im Verhältniss zum Volum des Wasser, d. h. wenn man allgemein das Volum des Weingeistes mit V und das des Wassers mit v bezeichnete, giebt sie den Bruch

$$\frac{V - v}{v}$$

Auf den Werth dieses Bruchs hat natürlich die absolute Gröfse von V und v keinen Einfluss; eine Division oder Multiplication beider mit irgend einer Zahl ändert den Werth des Bruches nicht. Es brauchen V und v sich daher auch nicht mehr auf Quantitäten zu beziehen, welche an Gewicht dem Gewicht des Alkoholometers gleich sind; vielmehr können sie die Volumina beliebiger Quantitäten vorstellen, sobald nur diese Quantitäten für V und v gleich grofs angenommen werden. Dadurch ist man nun im Stande, den Werth des obigen Bruchs ganz allgemein, unabhängig von jedem individuellen Alkoholometer, zu berechnen, indem man statt der Volume aus Taf I die umgekehrten specifischen Gewichte nimmt, die bei gleichen Massen den Volumen proportional sind. Bezeichnet man mit s das specifische Gewicht des Weingeistes und mit S das des Wassers, so giebt demnach die Tafel V den Werth des Bruchs

$$\frac{1/s - 1/S}{1/S} = \frac{S - s}{s}$$

Das specifische S ist das des Wassers bei 39°,84 F., dem Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit, welches vorhin $= 10000$ gesetzt und als Einheit für alle übrigen specifischen Gewichte angenommen worden ist. Diese Einheit angenommen, hat das Wasser bei 60° F. das specifische Gewicht 9991, und wenn also die Skale des Alkoholometers, wie hier, für 60° F. gelten soll, muss der Punkt, bis zu welchem es in reinem Wasser einsinkt, mit $\frac{10000 - 9991}{9991}$ d. h. mit 9 bezeichnet werden, wie auch in der Tafel geschehen ist.

Wie die Tafel V zu gebrauchen sey, ist leicht einzusehen. Nachdem das Alkoholometer bis auf die Skale fertig ist, taucht man dasselbe in

Digitized by Google

reines Wasser von 60° F. Temperatur, und bezeichnet den Punkt, bis zu welchem es einsinkt, mit 9; dann taucht man es in einen Weingeist von derselben Temperatur, dessen specifisches Gewicht man zuvor durch eine hydrostatische Wägung genau ermittelt, schlägt dies specifische Gewicht in der Tafel I auf, nimmt die danebenstehende Zahl der Volumenprocente, sucht diese wieder in der Tafel V auf, und setzt die neben ihr angegebene Zahl auf den Punkt der Skale, bis zu welchem das Instrument in den Weingeist einsinkt. Wäre z. B. das specifische des Weingeistes, worin man das Alkoholometer getaucht hat, bei 60° F. = 8332 gefunden (das des Wasser bei 39°,84 F. = 10000 gesetzt) so enthielte er, der Tafel I zufolge, 90 pCt. Alkohol. In der Tafel findet man nun neben 90 pCt. die Zahl 2002. Diese Zahl setzt man auf den Punkt, bis zu welchem das Alkoholometer in den Weingeist einsinkt, und den Abstand zwischen ihm und dem beim Wasser bestimmten Punkte in 2002 — 9 oder 1993 Theile; von diesen Theilen bringt man noch 2597 — 2002 oder 592 oberhalb des letzten Punkts auf die Skale. So hat man eine gleichförmige Theilung, neben welcher man nun leicht aus Taf. V die entsprechenden Volumsprocente auftragen kann. Der Chemiker kommt wohl nicht leicht in den Fall, nach dieser Tafel eine Alkoholometerskale zu entwerfen; allein von grofsem Nutzen ist sie ihm, um die von einem Künstler bereits entworfene zu prüfen und nöthigenfalls zu berichtigen. In dem einen oder dem anderen Falle ist nicht zu übersehen, dass die Anwendung der Tafel V nothwendig voraussetzt, der Hals des Instruments sey cylindrisch oder, allgemeiner gesprochen, habe überall einen gleich grofsen Querschnitt (der übrigens rund, dreiseitig, vierseitig oder irgend wie gestaltet seyn kann). Die Tafel V giebt nämlich Volumsunterschiede an, und für diese dürfen nur dann Längentheile des Halses genommen werden, wenn dieser überall gleiches Kaliber besitzt.

Die nach Tafel V bestimmte Alkoholometerskale gilt nur für 60° F. Besäfse die Weingeistprobe eine andere Temperatur, so müsste man zu den Angaben des Alkoholometers noch die Tafel III oder IV hinzuziehen, um den Alkoholgehalt des Weingeistes zu finden. Man müsste nämlich das specifische Gewicht, welches dem vom Instrument direct angegebenen Alkoholgehalt entspricht, aus der Kolumne für 60° F. nehmen und in der Kolumne für die stattfindende Temperatur aufsuchen; die danebenstehende Procentzahl gäbe dann den wahren Alkoholgehalt. Gäbe das Instrument z. B. 25 Procent Alkohol an, so ersieht man aus Taf. IV. in der Kolumne für 60° F., dass denselben das specifische Gewicht 9700 entspricht; wäre nun die Temperatur der Weingeistprobe nicht 60° F., sondern 85° F., so sucht man das specifische Gewicht 9700 in der Kolumne für 85° F. auf, und nimmt die demselben entsprechende Procentzahl. Diese findet sich = 20. Der geprüfte Weingeist enthielte also nicht 25, sondern nur 20 Procent Alkohol; d. h. 20 Volumsprocente Alkohol von 60° F., wenn das Volum des Weingeistes bei 85° F. gemessen ist.

Zur gröfseren Bequemlichkeit hat Tralles Tafeln entworfen, mittelst welcher man aus den unmittelbar vom Alkoholometer angegebenen scheinbaren Volumsprocenten sogleich die wahren finden kann, und zwar für die beiden schon früher erwähnten Fälle.

Die nächste Tafel VI entspricht der Tafel III, und giebt aus den scheinbaren Procenten die wahren, falls das Volum der Weingeistmasse bei 60° F. gemessen wurde. Zeigte z. B. das Alkoholometer bei einer aus dem Fass genommenen Probe, die 80° F. Temperatur besitzt, 78,4

Digitized by Google

pCt. Alkohol an, so würde daraus hervorgehen, dass der Weingeist 75 pCt. Alkohol enthielte, d. h. dass 100 Maafs desselben, wenn sie die Temperatur 60° F. besäfsen, 75 Maafs absoluten Alkohols von der nämlichen einschlössen.

VI. Alkoholgehalt, den ein Weingeist bei 60° F. besitzen würde, aus den Anzeigen eines bei andern Temperaturen in denselben eingetauchten gläsernen Alkoholometers zu finden.

30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.	60° F.	60° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
— 0,2	— 0,4	— 0,4	— 0,5	— 0,4	— 0,2	0	0	+ 0,2	+ 0,6	+ 1,0	+ 1,4	+ 1,9
+ 4,6	+ 4,5	+ 4,5	+ 4,5	+ 4,6	4,8	5	5	5,3	5,8	6,2	6,7	7,3
9,1	9,0	9,1	9,2	9,3	9,7	10	10	10,4	11,0	11,6	12,3	13,0
13,0	13,1	13,3	13,5	13,9	14,5	15	15	15,6	16,3	17,1	18,0	19,0
16,5	16,9	17,4	17,8	18,5	19,2	20	20	20,8	21,8	22,8	23,8	24,9
19,9	20,6	21,4	22,2	23,0	24,1	25	25	25,9	27,0	28,2	29,4	30,5
23,5	24,5	25,7	26,6	27,7	28,8	30	30	31,1	32,2	33,4	34,5	35,7
28,0	29,2	30,4	31,6	32,7	33,8	35	35	36,2	37,3	38,4	39,5	40,6
33,0	34,2	35,4	36,7	37,8	39,0	40	40	41,1	42,2	43,3	44,3	45,4
38,4	39,6	40,7	41,8	42,9	43,9	45	45	46,1	47,1	48,2	49,2	50,3
43,7	44,7	45,8	46,9	47,9	49,0	50	50	51,0	52,0	53,0	54,0	55,1
49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55	55	54,9	56,9	57,9	58,9	59,9
54,2	55,2	56,2	57,1	58,1	59,0	60	60	60,9	61,9	62,9	63,8	64,9
59,4	60,3	61,2	62,2	63,1	64,0	65	65	65,9	66,8	67,7	68,6	69,6
64,6	65,5	66,4	67,3	68,2	69,1	70	70	70,8	71,7	72,6	73,5	74,5
69,8	70,7	71,5	72,4	73,3	74,2	75	75	75,8	76,7	77,6	78,4	79,3
75,0	75,8	76,6	77,5	78,4	79,2	80	80	80,8	81,7	82,4	83,2	84,1
80,3	81,1	81,8	82,6	83,5	84,3	85	85	85,7	86,5	87,3	88,0	88,8
85,6	86,4	87,1	87,9	88,6	89,3	90	90	90,7	91,4	92,0	92,7	93,4

Die beiden folgenden Tafeln entsprechen der Tafel IV und sie gelten die erste für ein gläsernes, die letztere für ein messingenes Instrument. Sie sind von der Tafel VI nur darin verschieden, dass sie voraussetzen, das Volum der Weingeistmasse sey bei derselben Temperatur gemessen, bei welcher das specifische Gewicht derselben bestimmt wurde. Hätte man z. B. letzteres durch ein Glas-Alkoholometer bei 80° F. bestimmt, und 59,4 pCt. als unmittelbare Anzeige des Instruments erhalten, so folgte daraus, dass in 100 Maafs des Weingeistes bei 80° F. enthalten wären: 55 Maafs vom Normalalkohol, diesen, wie immer, als bei 60° F. gemessen vorausgesetzt.

Digitized by Google

VII. Wahrer Alkoholgehalt, aus den Anzeigen eines gläsernen Alkoholometers bei verschiedenen Temperaturen zu finden.

Wahrer Alkoholgehalt	Angabe des gläsernen Alkoholometers bei										
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	— 0,2	— 0,4	— 0,4	— 0,5	— 0,4	— 0,2	+ 0,2	+ 0,6	+ 1,0	+ 1,4	+ 1,9
5	+ 4,6	+ 4,5	+ 4,5	+ 4,5	+ 4,6	+ 4,8	5,3	5,8	6,2	6,7	7,3
10	9,1	9,0	9,1	9,2	9,3	9,7	10,4	11,0	11,6	12,3	13,0
15	13,0	13,1	13,3	13,6	14,1	14,5	15,6	16,3	17,1	18,0	19,0
20	16,5	16,9	17,4	17,9	18,5	19,2	20,8	21,8	22,9	23,9	25,0
25	19,8	20,5	21,3	22,2	23,0	24,1	25,9	27,1	28,3	29,5	30,7
30	23,3	24,3	25,5	26,5	27,6	28,8	31,2	32,3	33,5	34,6	35,9
35	27,7	28,9	30,2	31,4	32,6	33,8	36,3	37,5	38,6	39,7	40,9
40	32,5	33,8	35,1	36,5	37,7	38,9	41,2	42,4	43,5	44,6	45,8
45	37,8	39,1	40,3	41,5	42,7	43,8	46,2	47,3	48,5	49,6	50,8
50	43,1	44,2	45,4	46,6	47,7	48,9	51,1	52,2	53,4	54,5	55,6
55	48,3	49,4	50,5	51,6	52,8	53,9	56,1	57,2	58,3	59,4	60,5
60	53,4	54,5	55,6	56,7	57,8	58,9	61,1	62,2	63,3	64,4	65,5
65	58,4	59,5	60,6	61,7	62,8	63,9	66,0	67,1	68,2	69,3	70,4
70	63,5	64,6	65,7	66,8	67,9	69,0	71,0	72,1	73,2	74,3	75,4
75	68,6	69,7	70,7	71,8	72,9	74,0	76,0	77,1	78,2	79,2	80,3
80	73,7	74,8	75,8	76,9	78,0	79,0	81,0	82,1	83,1	84,1	85,2
85	78,8	79,8	80,9	81,9	83,0	84,0	86,0	87,0	88,0	89,0	90,0
90	84,0	85,1	86,1	87,1	88,1	89,1	91,0	91,9	92,8	93,7	94,6

Digitized by Google

VIII. Wahrer Alkoholgehalt, aus den Anzeigen eines messingenen Alkoholometers bei verschiedenen Temperaturen zu finden.

Wahrer Alkohol-gehalt	Angabe des messingenen Alkoholometers bei										
	30° F.	35° F.	40° F.	45° F.	50° F.	55° F.	65° F.	70° F.	75° F.	80° F.	85° F.
0	— 0,1	— 0,1	— 0,2	— 0,3	— 0,3	— 0,2	+ 0,2	+ 0,5	+ 0,9	+ 1,2	+ 1,7
5	+ 5,0	+ 4,8	+ 4,7	+ 4,8	+ 4,7	+ 4,8	5,2	5,6	6,1	6,5	7,0
10	9,5	9,4	9,4	9,4	9,5	9,7	10,3	10,8	11,4	12,0	12,6
15	13,5	13,5	13,6	13,7	14,0	14,6	15,5	16,2	17,0	17,7	18,6
20	17,0	17,3	17,7	18,1	18,7	19,3	20,7	21,6	22,7	23,7	24,6
25	20,3	20,9	21,6	22,4	23,3	24,2	25,8	26,9	28,1	29,2	30,3
30	23,8	24,7	25,8	26,8	27,8	28,9	31,1	32,2	33,3	34,4	35,5
35	28,2	29,3	30,4	31,6	32,8	33,9	36,2	37,3	38,4	39,5	40,7
40	32,9	34,1	35,4	36,7	37,9	39,0	41,1	42,2	43,4	44,5	45,6
45	38,1	39,3	40,4	41,6	42,7	43,9	46,1	47,2	48,3	49,4	50,5
50	43,4	44,5	45,6	46,7	47,8	48,9	51,1	52,2	53,3	54,4	55,5
55	48,5	49,6	50,7	51,8	52,9	54,0	56,0	57,1	58,2	59,3	60,4
60	53,6	54,6	55,7	56,8	57,8	58,9	61,0	62,1	63,2	64,3	65,3
65	58,6	59,7	60,7	61,8	62,8	63,9	66,0	67,1	68,1	69,2	70,2
70	63,7	64,8	65,8	66,9	67,9	69,0	71,0	72,1	73,1	74,2	75,2
75	68,8	69,8	70,9	71,9	72,9	74,0	76.0	77,0	78,1	79,1	80,1
80	73,9	74,9	75,9	76,9	78,0	79,0	81,0	82,0	83,0	84,0	85,0
85	79,0	80,0	81,0	82,0	83,0	84,0	86,0	87,0	88,0	88,9	89,9
90	84,2	85,2	86,2	87,2	88,1	89,1	90,9	91,9	92,8	93,7	94,5

Digitized by Google

Diese acht Tralles'schen Tafeln enthalten Alles, was erforderlich ist, um mit Hülfe eines Aräometers oder einer hydrostatischen Wage aus dem specifischen Gewichte den Alkoholgehalt eines Weingeistes zu finden. Wir könnten demnach diesen Gegenstand hiemit schon verlassen. Indess wird es nicht überflüssig seyn, noch eine andere Arbeit kennen zu lehren, die schon durch die anerkannte Genauigkeit ihres Urhebers Beachtung verdient. Es ist die von Gay-Lussac zur Construction seines Centesimal-Alkoholometers unternommene.

Dies Instrument, welches vor etwa 12 Jahren an die Stelle des Cartier'schen Aräometers gesetzlich in Frankreich eingeführt worden ist, hat die Form eines gewöhnlichen Aräometers, und giebt den Alkoholgehalt eines Weingeistes, wie das Tralles'sche Alkoholometer, in Volumsprocenten an. Die Verschiedenheit von letzterem besteht nur darin, dass die Skale für 15° C. (also für 59° F., nicht für 60° F.) entworfen ist, und dass ihr eine etwas andere Relation zu den specifischen Gewichten zum Grunde liegt. Gay-Lussac selbst scheint von den Fundamental-Bestimmungen, nach welchen er sein Alkoholometer construirt hat, nichts bekannt gemacht zu haben. Indess giebt Berzelius in seinem Lehrbuch hierüber folgende Tafel.

Alkoholgehalt, nach Gay-Lussac's Alkoholometer. Volumsprocente	Specif. Gewicht des Weingeistes bei 15° C.	Alkoholgehalt, nach Gay-Lussac's Alkoholometer. Volumsprocente	Specif. Gewicht des Weingeistes bei 15° C.
100	0,7947	60	0,9141
95	0,8168	55	0,9248
90	0,8346	50	0,9348
85	0,8502	45	0,9440
80	0,8645	40	0,9523
75	0,8799	35	0,9595
70	0,8907	10	0,9656
65	0,9027	0	1,0000

Digitized by Google

Eine wenig davon abweichende Tafel hat Marozeau durch Versuche mit einem Gay-Lussac'schen Alkokolometer entworfen.

Volumsprocente Alkohol nach Gay-Lussac	Dichtigkeit	Volumsprocente Alkohol nach Gay-Lussac	Dichtigkeit	Volumsprocente Alkohol nach Gay-Lussac	Dichtigkeit
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0,879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Bei diesen Tafeln ist, wie man sieht, das specifische Gewicht des Wassers bei 15° C. zur Einheit genommen, während dies bei Tralles = 0,9991 gesetzt. Allein, selbst wenn man dies berücksichtigt, bieten sie noch kleine Unterschiede von den Tralles'schen dar, so dass zu glauben steht, Gay-Lussac habe sich bei der Construction seines Instruments nicht der Gilpin'schen Versuche bedient, sondern eigene zu diesem Behufe unternommen.

Gay-Lussac hat für sein Alkoholometer eine Gebrauchsanweisung geschrieben *), die einige Tafeln enthält, welche auch, falls man das Instrument nicht besitzt, nützlich seyn können. Da sie in Deutschland wenig bekannt geworden sind, so wollen wir sie hier folgen lassen.

Die erste dieser Tafeln führt den Titel: *Table de la force réelle des liquides spiritueux.* Sie entspricht der Tafel VI. bei Tralles, und

*) Instruction pour l'usage de l'Alcoomètre centésimal et des Tables qui l'accompagnent. Paris, 1824.

Digitized by Google

giebt, wenn man das Instrument bei irgend einer Temperatur zwischen 0° und 30° in die weingeistige Flüssigkeit eingetaucht hat, aus den beobachteten Graden die Grade oder Volumsprocente, welche das Instrument bei der Normaltemperatur 15° C. anzeigen würde.

Giebt das Alkoholometer z. B. in einem Weingeist von 25° C. Temperatur 59 Volumsprocente an, so sucht man die Zahl 59 in der obersten Querspalte auf und geht in der von ihr bezeichneten Längenspalte herunter, bis man der Temperatur 25° gegenüber ist. Daselbst findet man die Zahl 55,5. Dies will sagen: In hundert Maafs des Weingeistes würden 55,5 Maafs absoluten Alkohols (von 15° C. Temperatur) enthalten seyn, wenn ersterer die Temperatur 15° C. besäfse.

Allein der Weingeist besafs die Temperatur 25°; und man kann demnach fragen, wie viel 1000 Maafs von ihm bei dieser Temperatur an absolutem Alkohol von 15° C. enthalten. Zur Beantwortung dieser Frage dient die Zahl 992, welche man unter der Zahl 55,5 angegeben findet. Mit ihr multiplicirt man die Zahl 55,5, nachdem man sie durch 100 dividirt hat. Das Product ist die Zahl der Maafse absoluten Alkohols von 15° C., die bei 25° C. in 1000 Maafs des geprüften Weingeistes enthalten sind. Für das angeführte Beispiel hat man so

$$992 \times 0{,}555 = 550{,}56$$

1000 Maafs des geprüften Weingeistes von 25° C. enthalten demnach 550,56 Maafs absoluten Alkohols von 15° C.

Nach diesem Beispiel kann die Bedeutung der Tafel keinem Mifsverständniss unterliegen.

Digitized by Google

Alkoholgehalt, den ein Weingeist bei 15° C. besitzen würde, aus den Anzeigen eines bei anderen Temperaturen in ihn eingetauchten Centesimal-Alkoholometers zu finden.

Temperat.	1 c	2 c	3 c	4 c	5 c	6 c	7 c	8 c	9 c	10 c
0°	1·3	2·4	3·4	4·4	5·4	6·5	7·5	8·6	9·7	10·9
	1000	1000	1000	1000	1000	1001	1001	1001	1001	1001
1										
2										
3										
4										
5	1·4	2·5	3·5	4·5	5·5	6·6	7·7	8·7	9·8	10·9
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
6										
7										
8										
9										
10	1·4	2·4	3·4	4·5	5·5	6·5	7·5	8·5	9·5	10·6
	1000	1000	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
11	1·3	2·4	3·4	4·4	5·4	6·4	7·4	8·4	9·4	10·5
	1000	1000	1000	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
12	1·2	2·3	3·3	4·3	5·3	6·3	7·3	8·3	9·3	10·4
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
13	1·2	2·2	3·2	4·2	5·2	6·2	7·2	8·2	9·2	10·3
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
14	1·1	2·1	3·1	4·1	5·1	6·1	7·1	8·1	9·1	10·2
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Temperat.	1 c	2 c	3 c	4 c	5 c	6 c	7 c	8 c	9 c	10 c
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	0·9	1·9	2·9	3·9	4·9	5·9	6·9	7·9	8·9	9·9
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
17	0·8	1·8	2·8	3·8	4·8	5·8	6·8	7·8	8·8	9·8
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
18	0·7	1·7	2·7	3·7	4·7	5·7	6·7	7·7	8·7	9·7
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
19	0·6	1·6	2·6	3·6	4·5	5·5	6·5	7·5	8·5	9·5
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
20	0·5	1·5	2·4	3·4	4·4	5·4	6·4	7·3	8·3	9·3
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
21	0·4	1·4	2·3	3·3	4·3	5·2	6·2	7·1	8·1	9·1
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
22	0·3	1·3	2·2	3·2	4·1	5·1	6·1	7	7·9	8·9
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
23	0·1	1·1	2·1	3·1	4	4·9	5·9	6·8	7·8	8·7
	999	999	999	999	999	999	999	998	998	998
24		1	1·9	2·9	3·8	4·8	5·8	6·7	7·6	8·5
		998	998	998	998	998	998	998	998	998
25		0·8	1·7	2·7	3·6	4·6	5·5	6·5	7·4	8·3
		998	998	998	998	998	998	998	998	998
26		0·7	1·6	2·6	3·5	4·4	5·4	6·3	7·2	8·1
		998	998	998	998	998	998	998	998	998
27		0·5	1·5	2·4	3·3	4·3	5·2	6·1	7	7·9
		998	998	998	998	998	998	998	998	998
28		0·3	1·3	2·2	3·1	4·1	5	5·9	6·8	7·7
		997	997	997	997	997	997	997	997	997
29		0·1	1·1	2	2·9	3·9	4·8	5·7	6·6	7·5
		997	997	997	997	997	997	997	997	997
30		0·0	0·9	1·9	2·8	3·7	4·6	5·5	6·4	7·3
		997	997	997	997	997	997	997	997	997

Digitized by Google

Temperat.	11 c	12 c	13 c	14 c	15 c	16 c	17 c	18 c	19 c	20 c
0°	12·2	13·4	14·7	16·1	17·5	18·9	20·3	21·6	22·9	24·2
	1001	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1004	1004	1004
1		13·4	14·7	16	17·3	18·7	20	21·3	22·6	23·9
		1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003	1004	1004
2		13·4	14·7	16	17·2	18·5	19·8	21·1	22·3	23·6
		1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003	1004	1004
3		13·3	14·6	15·9	17·1	18·3	19·6	20·8	22	23·3
		1001	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003	1004
4		13·3	14·5	15·8	16·9	18·1	19·4	20·6	21·8	23
		1001	1002	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003
5	12·1	13·2	14·4	15·7	16·8	18	19·2	20·4	21·5	22·7
	1001	1001	1001	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003
6		13·1	14·3	15·6	16·7	17·8	19	20·2	21·3	22·4
		1001	1001	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003
7		13	14·2	15·4	16·6	17·7	18·8	20	21	22·1
		1001	1001	1001	1002	1002	1002	1002	1002	1002
8		13	14·1	15·3	16·4	17·5	18·6	19·7	20·7	21·8
		1001	1001	1001	1001	1001	1002	1002	1002	1002
9		12·9	14	15·1	16·2	17·3	18·4	19·5	20·5	21·6
		1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1002	1002
10	11·7	12·7	13·8	14·9	16	17	18·1	19·2	20·2	21·3
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
11	11·6	12·6	13·6	14·7	15·8	16·8	17·9	19	20	21
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
12	11·5	12·5	13·5	14·6	15·6	16·6	17·6	18·7	19·7	20·7
	1000	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
13	11·4	12·4	13·4	14·4	15·4	16·4	17·4	18·5	19·5	20·5
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
14	11·2	12·2	13·2	14·2	15·2	16·2	17·2	18·2	19·2	20·2
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Temperat.	11 c	12 c	13 c	14 c	15 c	16 c	17 c	18 c	19 c	20 c
15	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	10·9	11·9	12·9	13·9	14·9	15·9	16·9	17·8	18·7	19·7
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
17	10·8	11·7	12·7	13·7	14·7	15·6	16·6	17·5	18·4	19·4
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	999	999
18	10·7	11·6	12·5	13·5	14·5	15·4	16·3	17·3	18·2	19·1
	1000	1000	999	999	999	999	999	999	999	999
19	10·5	11·4	12·4	13·3	14·3	15·2	16·1	17	17·9	18·8
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
20	10·3	11·2	12·2	13·1	14	14·9	15·8	16·7	17·6	18·5
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
21	10·1	11	11·9	12·8	13·7	14·6	15·5	16·4	17·3	18·2
	999	999	999	999	999	999	998	998	998	998
22	9·9	10·8	11·7	12·6	13·5	14·4	15·3	16·2	17	17·9
	999	999	999	998	998	998	998	998	998	998
23	9·7	10·6	11·5	12·4	13·3	14·1	15	15·9	16·7	17·6
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
24	9·5	10·4	11·3	12·2	13·1	13·9	14·8	15·7	16·5	17·4
	998	998	998	998	998	998	998	998	997	997
25	9·3	10·2	11·1	12	12·8	13·6	14·5	15·4	16·2	17·1
	998	998	998	998	998	998	997	997	997	997
26	9	9·9	10·8	11·7	12·6	13·4	14·2	15·1	15·9	16·8
	998	997	997	997	997	997	997	997	997	997
27	8·8	9·7	10·6	11·5	12·3	13·1	14	14·8	15·6	16·5
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
28	8·6	9·5	10·3	11·2	12	12·8	13·7	14·5	15·3	16·1
	997	997	997	997	997	996	996	996	996	996
29	8·4	9·2	10·1	11	11·8	12·6	13·4	14·2	15	15·8
	997	997	997	997	996	996	996	996	996	996
30	8·1	9	9·8	10·7	11·5	12·3	13·1	13·9	14·7	15·5
	997	996	996	996	996	996	996	996	996	996

Digitized by Google

Temperat.	21 c	22 c	23 c	24 c	25 c	26 c	27 c	28 c	29 c	30 c
0°	25·6	27	28·4	29·7	30·9	32·1	33·2	34·3	35·3	36·3
	1005	1005	1006	1006	1007	1007	1007	1008	1008	1008
1	25·3	26·7	28	29·2	30·4	31·6	32·7	33·8	34·8	35·8
	1005	1005	1005	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1008
2	24·9	26·3	27·5	28·8	30	31·2	32·3	33·3	34·4	35·4
	1004	1005	1005	1005	1006	1006	1006	1006	1007	1007
3	24·6	25·9	27·1	28·4	29·6	30·8	31·9	32·9	33·9	34·9
	1004	1005	1005	1005	1005	1006	1006	1006	1007	1007
4	24·3	25·6	26·8	28	29·2	30·4	31·4	32·5	33·5	34·5
	1004	1004	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1006	1006
5	24	25·2	26·4	27·6	28·8	30	31	32·1	33·1	34·1
	1003	1003	1004	1004	1004	1004	1005	1005	1005	1005
6	23·6	24·9	26	27·2	28·4	29·6	30·6	31·6	32·6	33·6
	1003	1003	1004	1004	1004	1004	1005	1005	1005	1005
7	23·3	24·6	25·7	26·9	28	29·2	30·2	31·2	32·2	33·2
	1002	1003	1003	1003	1003	1003	1004	1004	1004	1004
8	23	24·2	25·3	26·5	27·6	28·8	29·8	30·8	31·8	32·8
	1002	1002	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003
9	22·7	23·9	25	26·1	27·2	28·4	29·4	30·4	31·4	32·4
	1002	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003	1003	1003
10	22·4	23·5	24·6	25·7	26·8	27·9	29	30	31	32
	1001	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
11	22·1	23·2	24·3	25·4	26·5	27·6	28·6	29·6	30·6	31·6
	1001	1001	1001	1001	1002	1002	1002	1002	1002	1002
12	21·8	22·9	24	25·1	26·1	27·2	28·2	29·2	30·2	31·2
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
13	21·5	22·6	23·6	24·7	25·7	26·8	27·8	28·8	29·8	30·8
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
14	21·2	22·3	23·3	24·3	25·3	26·4	27·4	28·4	29·4	30·4
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Temperat.	21 c	22 c	23 c	24 c	25 c	26 c	27 c	28 c	29 c	30 c
15	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	20·7	21·7	22·7	23·7	24·7	25·7	26·6	27·6	28·6	29·6
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
17	20·4	21·4	22·4	23·4	24·4	25·4	26·3	27·3	28·2	29·2
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
18	20·1	21·1	22	23	24	25	25·9	26·9	27·8	28·8
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
19	19·8	20·8	21·7	22·7	23·6	24·6	25·5	26·5	27·4	28·4
	999	999	999	999	998	998	998	998	998	998
20	19·5	20·5	21·4	22·4	23·3	24·3	25·2	26·1	27·1	28
	999	998	998	998	998	998	998	998	998	998
21	19·1	20·1	21·1	22·1	23	23·9	24·8	25·7	26·7	27·6
	998	998	998	998	998	998	998	998	997	997
22	18·8	19·8	20·7	21·7	22·6	23·6	24·4	25·3	26·3	27·2
	998	998	998	997	997	997	997	997	997	997
23	18·5	19·5	20·4	21·4	22·3	23·2	24·1	25	25·9	26·8
	998	997	997	997	997	997	997	997	997	997
24	18·3	19·2	20·1	21·1	21·9	22·8	23·7	24·6	25·5	26·4
	997	997	997	997	997	997	997	996	996	996
25	18	18·9	19·8	20·7	21·6	22·5	23·3	24·3	25·2	26·1
	997	997	997	997	996	996	996	996	996	996
26	17·7	18·6	19·5	20·4	21·3	22·2	23	23·9	24·8	25·7
	997	996	996	996	996	996	996	996	995	995
27	17·4	18·3	19·2	20·1	20·9	21·8	22·7	23·6	24·4	25·3
	996	996	996	996	996	996	996	996	995	995
28	17	18	18·9	19·7	20·6	21·5	22·3	23·2	24	24·9
	996	996	996	995	995	995	995	995	995	994
29	16·7	17·6	18·5	19·4	20·3	21·1	21·9	22·8	23·7	24·5
	996	996	995	995	995	995	995	994	994	994
30	16·4	17·3	18·2	19·1	19·9	20·8	21·6	22·5	23·3	24·2
	995	995	995	995	995	994	994	994	994	994

Temperat.	31 c	32 c	33 c	34 c	35 c	36 c	37 c	38 c	39 c	40 c
0°	37·3	38·3	39·2	40·2	41·1	42·1	43·1	44	45	45·9
	1009	1009	1009	1009	1009	1010	1010	1010	1010	1011
1	36·8	37·8	38·8	39·8	40·8	41·8	42·7	43·7	44·6	45·5
	1008	1008	1008	1008	1009	1009	1009	1009	1010	1010
2	36·4	37·4	38·4	39·4	40·4	41·4	42·3	43·3	44·2	45·1
	1007	1007	1008	1008	1008	1008	1008	1009	1009	1009
3	36	37	38	39	40	41	42	42·9	43·9	44·8
	1007	1007	1007	1007	1007	1008	1008	1008	1008	1008
4	35·5	36·5	37·5	38·5	39·5	40·5	41·5	42·5	43·5	44·4
	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1008
5	35·1	36·1	37·1	38·1	39·1	40·1	41·1	42·1	43·1	44
	1005	1006	1006	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1007
6	34·7	35·7	36·7	37·7	38·7	39·7	40·7	41·6	42·6	43·6
	1005	1005	1005	1005	1005	1006	1006	1006	1006	1006
7	34·2	35·2	36·2	37·2	38·2	39·2	40·2	41·2	42·2	43·2
	1004	1004	1004	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005
8	33·8	34·8	35·8	36·8	37·8	38·8	39·8	40·8	41·8	42·8
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1005
9	33·4	34·4	35·4	36·4	37·4	38·4	39·4	40·4	41·4	42·4
	1003	1003	1003	1003	1004	1004	1004	1004	1004	1004
10	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
	1002	1002	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003
11	32·6	33·6	34·6	35·6	36·6	37·6	38·6	39·6	40·6	41·6
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1003	1003
12	32·2	33·2	34·2	35·2	36·2	37·2	38·2	39·2	40·2	41·2
	1001	1001	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
13	31·8	32·8	33·8	34·8	35·8	36·8	37·8	38·8	39·8	40·8
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001
14	31·4	32·4	33·4	34·4	35·4	36·4	37·4	38·4	39·4	40·4
	1000	1000	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001

Temperat.	31 c	32 c	33 c	34 c	35 c	36 c	37 c	38 c	39 c	40 c
15	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	30·6	31·6	32·5	33·5	34·5	35·5	36·5	37·5	38·5	39·5
	1000	1000	999	999	999	999	999	999	999	999
17	30·2	31·2	32·1	33·1	34·1	35·1	36·1	37·1	38·1	39·1
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
18	29·8	30·8	31·7	32·7	33·7	34·7	35·7	36·7	37·7	38·7
	999	999	998	998	998	998	998	998	998	998
19	29·4	30·4	31·3	32·3	33·3	34·3	35·3	36·3	37·3	38·3
	998	998	998	998	998	998	998	998	997	997
20	29	30	30·9	31·9	32·9	33·9	34·9	35·9	36·9	37·9
	998	998	997	997	997	997	997	997	997	997
21	28·6	29·6	30·5	31·5	32·5	33·5	34·5	35·5	36·5	37·5
	997	997	997	997	997	997	997	996	996	996
22	28·2	29·2	30·1	31·1	32·1	33·1	34·1	35·1	36·1	37·1
	997	997	996	996	996	996	996	996	996	996
23	27·8	28·8	29·7	30·7	31·7	32·7	33·7	34·7	35·7	36·7
	996	996	996	996	996	996	996	995	995	995
24	27·4	28·4	29·3	30·3	31·3	32·3	33·3	34·3	35·3	36·3
	996	996	995	995	995	995	995	995	995	994
25	27	28	28·9	29·9	30·9	31·9	32·9	33·9	34·9	35·9
	995	995	995	995	995	994	994	994	994	994
26	26·6	27·6	28·5	29·5	30·5	31·5	32·5	33·5	34·5	35·5
	995	995	995	994	994	994	994	994	993	993
27	26·2	27·2	28·1	29·1	30·1	31·1	32·1	33·1	34·1	35·1
	995	994	994	994	994	993	993	993	993	993
28	25·8	26·8	27·7	28·7	29·7	30·7	31·7	32·7	33·7	34·7
	994	994	994	993	993	993	993	993	992	992
29	25·4	26·4	27·3	28·3	29·3	30·3	31·3	32·3	33·3	34·3
	994	993	993	993	993	992	992	992	992	992
30	25·1	26	26·9	27·9	28·9	29 9	30·9	31·9	32·9	33·9
	993	993	993	993	992	992	992	991	991	991

Digitized by Google

Temperat.	41 c	42 c	43 c	44 c	45 c	46 c	47 c	48 c	49 c	50 c	Temperat.	41 c	42 c	43 c	44 c	45 c	46 c	47 c	48 c	49 c	50 c
0°	46·9	47·9	48·8	49·8	50·7	51·7	52·6	53·5	54·5	55·4	15	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1012	1012	1012	1012		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1	46·5	47·5	48·4	49·4	50·3	51·3	52·2	53·2	54·2	55·1	16	40·6	41·6	42·6	43·6	44·6	45·6	46·6	47·6	48·6	49·6
	1010	1010	1010	1010	1010	1011	1011	1011	1011	1011		999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
2	46·4	47·1	48·1	49	49·9	50·9	51·8	52·8	53·8	54·7	17	40·2	41·2	42·2	43·2	44·2	45·2	46·2	47·2	48·3	49·3
	1009	1009	1009	1009	1010	1010	1010	1010	1010	1010		999	999	999	998	998	998	998	998	998	998
3	45·8	46·7	47·7	48·6	49·6	50·5	51·5	52·4	53·4	54·3	18	39·8	40·8	41·8	42·8	43·8	44·9	45·9	46·9	47·9	48·9
	1008	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009		998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
4	45·4	46·4	47·4	48·3	49·2	50·2	51·1	52·1	53	54	19	39·4	40·4	41·4	42·5	43·5	44·5	45·5	46·5	47·5	48·5
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1009		997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
5	45	45·9	46·9	47·9	48·8	49·8	50·7	51·7	52·7	53·6	20	39	40	41	42·1	43·1	44·1	45·1	46·1	47·2	48·2
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1008	1008		997	997	997	997	996	996	996	996	996	996
6	44·6	45·5	46·5	47·5	48·4	49·4	50·4	51·4	52·4	53·3	21	38·6	39·6	40·6	41·7	42·7	43·7	44·8	45·8	46·8	47·8
	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007		996	996	996	996	996	996	996	996	995	995
7	44·2	45·1	46·1	47·1	48·1	49·1	50·1	51	52	52·9	22	38·2	39·2	40·2	41·3	42·3	43·3	44·3	45·3	46·4	47·4
	1005	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006		996	995	995	995	995	995	995	995	995	995
8	43·8	44·8	45·8	46·8	47·7	48·7	49·7	50·6	51·6	52·6	23	37·8	38·8	39·8	40·9	41·9	42·9	43·9	44·9	46	47
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005		995	995	995	994	994	994	994	994	994	994
9	43·4	44·4	45·4	46·4	47·3	48·3	49·3	50·2	51·2	52·2	24	37·4	38·4	39·4	40·5	41·5	42·5	43·6	44·6	45·6	46·6
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1005	1005	1005	1005		994	994	994	994	994	994	994	994	993	993
10	43	44	45	46	46·9	47·9	48·9	49·9	50·9	51·8	25	37	38	39	40·1	41·1	42·2	43·2	44·2	45·2	46·3
	1003	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004		994	994	993	993	993	993	993	993	993	993
11	42·6	43·6	44·6	45·6	46·6	47·6	48·6	49·5	50·5	51·5	26	36·5	37·6	38·6	39·7	40·7	41·8	42·8	43·8	44·9	45·9
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003		993	993	993	993	992	992	992	992	992	992
12	42·2	43·2	44·2	45·2	46·2	47·2	48·2	49·2	50·2	51·1	27	36·1	37·2	38·2	39·3	40·3	41·4	42·4	43·4	44·5	45·5
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002		992	992	992	992	992	992	992	991	991	991
13	41·8	42·8	43·8	44·8	45·8	46·8	47·8	48·8	49·8	50·8	28	35·7	36·8	37·8	38·9	39·9	41	42	43	44·1	45·1
	1001	1001	1001	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002		992	992	992	991	991	991	991	991	991	990
14	41·4	42·4	43·4	44·4	45·4	46·4	47·4	48·4	49·4	50·4	29	35·3	36·3	37·4	38·5	39·5	40·6	41·6	42·6	43·7	44·7
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001		991	991	991	991	991	990	990	990	990	990
											30	34·9	35·9	37	38·1	39·1	40·2	41·2	42·3	43·3	44·3
												991	991	990	990	990	990	990	989	989	989

Digitized by Google

Temperat.	51 c	52 c	53 c	54 c	55 c	56 c	57 c	58 c	59 c	60 c
0°	56·4	57·3	58·3	59·2	60·2	61·2	62·1	63·1	64·1	65
	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1013	1013	1013
1	56	57	57·9	58·9	59·9	60·9	61·8	62·8	63·8	64·7
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1012	1012	1012
2	55·7	56·6	57·6	58·5	59·5	60·5	61·5	62·4	63·4	64·4
	1010	1010	1010	1010	1010	1011	1011	1011	1011	1011
3	55·3	56·3	57·2	58·2	59·2	60·2	61·1	62·1	63·1	64·1
	1009	1009	1009	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010
4	55	56	56·9	57·9	58·9	59·8	60·8	61·7	62·7	63·7
	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009
5	54·6	55·6	56·6	57·5	58·5	59·5	60·4	61·4	62·4	63·4
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008
6	54·3	55·2	56·2	57·1	58·1	59·1	60·1	61	62	63
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1008	1008	1008
7	53·9	54·9	55·9	56·8	57·8	58·8	59·8	60·7	61·7	62·7
	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1007
8	53·6	54·6	55·5	56·5	57·5	58·5	59·5	60·4	61·4	62·4
	1005	1005	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006
9	53·2	54·2	55·1	56·1	57·1	58·1	59·1	60	61	62
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005
10	52·8	53·8	54·8	55·8	56·8	57·8	58·8	59·7	60·7	61·7
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004
11	52·5	53·5	54·4	55·4	56·4	57·4	58·4	59·4	60·4	61·4
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003
12	52·1	53·1	54·1	55	56	57	58	59	60	61
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
13	51·8	52·7	53·7	54·7	55·7	56·7	57·7	58·7	59·7	60·7
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
14	51·4	52·3	53·3	54·3	55·3	56·3	57·3	58·3	59·3	60·3
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001

Temperat.	51 c	52 c	53 c	54 c	55 c	56 c	57 c	58 c	59 c	60 c
15	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	50·6	51·6	52·6	53·6	54·6	55·6	56·6	57·6	58·6	59·6
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
17	50·3	51·3	52·3	53·3	54·3	55·3	56·3	57·3	58·3	59·3
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
18	49·9	50·9	51·9	52·9	53·9	54·9	55·9	56·9	57·9	58·9
	998	998	998	998	998	998	998	997	997	997
19	49·5	50·6	51·6	52·6	53·6	54·6	55·6	56·6	57·6	58·6
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
20	49·2	50·2	51·2	52·2	53·2	54·2	55·2	56·2	57·2	58·2
	996	996	996	996	996	996	996	996	996	996
21	48·8	49·8	50·8	51·8	52·9	53·9	54·9	55·9	56·9	57·9
	995	995	995	995	995	995	995	995	995	995
22	48·4	49·4	50·4	51 4	52·5	53·5	54·5	55·5	56·5	57·5
	995	995	995	994	994	994	994	994	994	994
23	48	49·1	50·1	51·1	52·1	53·1	54·1	55·1	56·1	57·1
	994	994	994	994	994	994	993	993	993	993
24	47·6	48·7	49·7	50·7	51·8	52·8	53·8	54·8	55·8	56·8
	993	993	993	993	993	993	993	993	993	992
25	47·3	48·3	49·3	50·3	51·4	52·4	53·4	54·4	55·5	56·5
	993	993	993	992	992	992	992	992	992	992
26	46·9	47·9	49	50	51	52	53	54	55·1	56·1
	992	992	992	991	991	991	991	991	991	991
27	46·5	47·6	48·6	49·6	50·7	51·7	52·7	53·7	54·8	55·8
	991	991	991	991	990	990	990	990	990	990
28	46·1	47·2	48·2	49·2	50·3	51·3	52·3	53·3	54·4	55·4
	990	990	990	990	990	990	990	989	989	989
29	45·7	46·8	47·8	48·9	49·9	51	52	53	54	55
	990	989	989	989	989	989	989	989	989	988
30	45·4	46·4	47·5	48·5	49·6	50·6	51·6	52·6	53·6	54·7
	989	989	989	988	988	988	988	988	988	988

Digitized by Google

Temperat.	61 c.	62 c.	63 c.	64 c.	65 c.	66 c.	67 c.	68 c.	69 c.	70 c.
0°	66	67	68	68·9	69·9	70·8	71·8	72·7	73·7	74·7
	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1014	1014
1	65·7	66·7	67·7	68·6	69·6	70·5	71·5	72·4	73·4	74·3
	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1013	1013
2	65·3	66·3	67·3	68·3	69·3	70·2	71·2	72·1	73·1	74
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1012	1012	1012
3	65	66	67	68	68·9	69·9	70·8	71·8	72·8	73·7
	1010	1010	1010	1010	1010	1011	1011	1011	1011	1011
4	64·7	65·7	66·6	67·6	68·6	69·5	70·5	71·5	72·5	73·4
	1009	1009	1009	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010
5	64·3	65·3	66·3	67·3	68·3	69·2	70·2	71·2	72·2	73·1
	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009
6	64	65	66	67	68	68·9	69·9	70·9	71·9	72·8
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008
7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·6	68·6	69·6	70·6	71·5	72·5
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007
8	63·4	64·4	65·4	66·4	67·3	68·3	69·3	70·2	71·2	72·2
	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006
9	63	64	65	66	67	67·9	68·9	69·9	70·9	71·9
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005
10	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·6	68·6	69·6	70·6	71·6
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004
11	62·4	63·4	64·4	65·4	66·4	67·3	68·3	69·3	70·3	71·3
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1004	1004	1004
12	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1003	1003	1003	1003
13	61·7	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·7	68·7	69·6	70·6
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
14	61·3	62·3	63·3	64·3	65·3	66·3	67·3	68·3	69·3	70·3
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001

Temperat.	61 c.	62 c.	63 c.	64 c.	65 c.	66 c.	67 c.	68 c.	69 c.	70 c.
15	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	60·6	61·7	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·7	68·7	69·7
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
17	60·3	61·3	62·3	63·3	64·3	65·3	66·3	67·3	68·3	69·3
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
18	59·9	61	62	63	64	65	66	67	68	69
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
19	59·6	60·6	61·6	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·7	68·7
	997	997	997	997	997	997	997	997	996	996
20	59·2	60·3	61·3	62·3	63·3	64·3	65·4	66·4	67·4	68·4
	996	996	996	996	996	996	996	996	996	996
21	58·9	59·9	61	62	63	64	65	66	67	68·1
	995	995	995	995	995	995	995	995	995	995
22	58·5	59·5	60·6	61·6	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·8
	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994
23	58·1	59·2	60·2	61·3	62·3	63·3	64·3	65·4	66·4	67·4
	993	993	993	993	993	993	993	993	993	993
24	57·8	58·9	59·9	61	62	63	64	65	66	67·1
	992	992	992	992	992	992	992	992	992	992
25	57·5	58·5	59·5	60·6	61·6	62·6	63·7	64·7	65·7	66·7
	992	992	992	991	991	991	991	991	991	991
26	57·1	58·1	59·2	60·2	61·3	62·3	63·3	64·3	65·3	66·4
	991	991	991	991	990	990	990	990	990	990
27	56·8	57·8	58·9	59·9	60·9	61·9	63	64	65	66
	990	990	990	990	990	990	989	989	989	989
28	56·4	57·5	58·5	59·5	60·6	61·6	62·6	63·7	64·7	65·7
	989	989	989	989	989	989	989	989	989	988
29	56	57·1	58·1	59·2	60·2	61·2	62·3	63·3	64·3	65·4
	988	988	988	988	988	988	988	988	988	988
30	55·7	56·7	57·8	58·8	59·9	60·9	61·9	63	64	65
	988	987	987	987	987	987	987	987	987	987

Digitized by Google

Temperat.	71 c	72 c	73 c	74 c	75 c	76 c	77 c	78 c	79 c	80 c
0°	75·6	76·6	77·6	78·6	79·5	80·5	81·5	82·4	83·3	84·3
	1014	1014	1014	1014	1014	1014	1014	1014	1014	1014
1	75·3	76·3	77·3	78·3	79·2	80·2	81·2	82·1	83·1	84
	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1013
2	75	76	77	78	78·9	79·9	80·9	81·9	82·8	83·7
	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012
3	74·7	75·7	76·7	77·7	78·6	79·6	80·6	81·6	82·5	83·5
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011
4	74·4	75·3	76·3	77·3	78·3	79·3	80·3	81·3	82·2	83·2
	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010
5	74·1	75	76	77	78	79	80	81	81·9	82·9
	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1010	1010
6	73·8	74·7	75·7	76·7	77·7	78·7	79·7	80·7	81·6	82·6
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1009
7	73·5	74·4	75·4	76·4	77·4	78·4	79·4	80·4	81·4	82·3
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1008
8	73·2	74·1	75·1	76·1	77·1	78·1	79·1	80·1	81·1	82
	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1007	1007	1007	1007
9	72·9	73·8	74·8	75·8	76·8	77·8	78·8	79·8	80·8	81·7
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1006	1006	1006	1006
10	72·6	73·5	74·5	75·5	76·5	77·5	78·5	79·5	80·5	81·5
	1004	1004	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005
11	72·3	73·2	74·2	75·2	76·2	77·2	78·2	79·2	80·2	81·2
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004
12	72	72·9	73·9	74·9	75·9	76·9	77·9	78·9	79·9	80·9
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003
13	71·6	72·6	73·6	74·6	75·6	76·6	77·6	78·6	79·6	80·6
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
14	71·3	72·3	73·3	74·3	75·3	76·3	77·3	78·3	79·3	80·3
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001

Temperat.	71 c	72 c	73 c	74 c	75 c	76 c	77 c	78 c	79 c	80 c
15	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	70·7	71·7	72·7	73·7	74·7	75·7	76·7	77·7	78·7	79·7
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
17	70·3	71·3	72·3	73·3	74·3	75·4	76·4	77·4	78·4	79·4
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
18	70	71	72	73	74	75·1	76·1	77·1	78·1	79·1
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
19	69·7	70·7	71·7	72·7	73·7	74·7	75·8	76·8	77·8	78·8
	996	996	996	996	996	996	996	996	996	996
20	69·4	70·4	71·4	72·4	73·4	74·4	75·5	76·5	77·5	78·5
	996	996	995	995	995	995	995	995	995	995
21	69·1	70·1	71·1	72·1	73·1	74·1	75·2	76·2	77·2	78·2
	995	995	995	994	994	994	994	994	994	994
22	68·8	69·8	70·8	71·8	72·8	73·8	74·8	75·9	76·9	77·9
	994	994	994	994	993	993	993	993	993	993
23	68·4	69·4	70·5	71·5	72·5	73·5	74·5	75·5	76·6	77·6
	993	993	993	993	992	992	992	992	992	992
24	68·1	69·1	70·1	71·2	72·2	73·2	74·2	75·2	76·3	77·3
	992	992	992	992	992	992	992	991	991	991
25	67·8	68·8	69·8	70·8	71·8	72·8	73·9	74·9	76	77
	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
26	67·4	68·4	69·5	70·5	71·5	72·5	73·6	74·6	75·6	76·7
	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990
27	67·1	68·1	69·2	70·2	71·2	72·2	73·3	74·3	75·3	76·3
	989	989	989	989	989	989	989	989	989	989
28	66·8	67·8	68·8	69·9	70·9	71·9	73	74	75	76
	988	988	988	988	988	988	988	988	988	988
29	66·4	67·4	68·5	69·5	70·6	71·6	72·6	73·7	74·7	75·7
	988	987	987	987	987	987	987	987	987	987
30	66·1	67·1	68·2	69·2	70·3	71·3	72·3	73·3	74·4	75·4
	987	987	986	986	986	986	986	986	986	986

Digitized by Google

Temperat.	81 c	82 c	83 c	84 c	85 c	86 c	87 c	88 c	89 c	90 c
0°	85·2	86·2	87·1	88	88·9	89·9	90·8	91·7	92·6	93·6
	1014	1014	1014	1014	1014	1015	1015	1015	1015	1015
1	85	85·9	86·8	87·8	88·7	89·6	90·5	91·5	92·4	93·3
	1013	1013	1013	1013	1013	1014	1014	1014	1014	1014
2	84·7	85·6	86·6	87·5	88·5	89·4	90·3	91·2	92·2	93·1
	1012	1012	1012	1012	1012	1013	1013	1013	1013	1013
3	84·4	85·4	86·3	87·3	88·2	89·2	90·1	91	91·9	92·9
	1011	1011	1011	1011	1011	1012	1012	1012	1012	1012
4	84·2	85·1	86·1	87	87·9	88·9	89·8	90·8	91·7	92·7
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011
5	83·9	84·8	85·8	86·7	87·7	88·6	89·6	90·5	91·5	92·4
	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010
6	83·6	84·5	85·5	86·5	87·4	88·4	89·3	90·2	91·2	92·2
	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009
7	83·3	84·2	85·2	86·2	87·2	88·1	89·1	90	91	91·9
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008
8	83	84	85	85·9	86·9	87·9	88·8	89·8	90·7	91·7
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007
9	82·7	83·7	84·7	85·7	86·6	87·6	88·6	89·5	90·5	91·5
	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006
10	82·4	83·4	84·4	85·4	86·4	87·4	88·3	89·3	90·2	91·2
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005
11	82·2	83·1	84·1	85·1	86·1	87·1	88	89	90	91
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004
12	81·9	82·9	83·9	84·8	85·8	86·8	87·8	88·7	89·7	90·7
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003
13	81·6	82·6	83·6	84·6	85·5	86·5	87·5	88·5	89·5	90·5
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002
14	81·3	82·3	83·3	84·3	85·3	86·3	87·3	88·2	89·2	90·2
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001

Temperat.	81 c	82 c	83 c	84 c	85 c	86 c	87 c	88 c	89 c	90 c
15	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	80·7	81·7	82·7	83·7	84·7	85·7	86·7	87·7	88·7	89·7
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
17	80·4	81·4	82·4	83·4	84·4	85·4	86·4	87·4	88·4	89·5
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
18	80·1	81·1	82·1	83·1	84·1	85·2	86·2	87·2	88·2	89·2
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
19	79·8	80·8	81·9	82·9	83·9	84·9	85·9	86·9	87·9	88·9
	996	996	996	996	996	996	996	996	996	996
20	79·5	80·5	81·6	82·6	83·6	84·6	85·6	86·6	87·7	88·7
	995	995	995	995	995	995	995	995	995	995
21	79·2	80·2	81·3	82·3	83·3	84·3	85·3	86·4	87·4	88·4
	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994
22	78·9	79·9	81	82	83	84	85	86·1	87·1	88·2
	993	993	993	993	993	993	993	993	993	993
23	78·6	79·6	80·7	81·7	82·7	83·8	84·8	85·8	86·8	87·9
	992	992	992	992	992	992	992	992	992	992
24	78·3	79·3	80·4	81·4	82·4	83·5	84·5	85·5	86·5	87·6
	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
25	78	79	80·1	81·1	82·1	83·2	84·2	85·2	86·3	87·4
	991	991	990	990	990	990	990	990	990	990
26	77·7	78·7	79·8	80·8	81·8	82·9	83·9	84·9	86	87·1
	990	989	989	989	989	989	989	989	989	989
27	77·4	78·4	79·5	80·5	81·5	82·6	83·6	84·7	85·7	86·8
	989	988	988	988	988	988	988	988	988	988
28	77·1	78·1	79·2	80·2	81·2	82·3	83·3	84·4	85·4	86·5
	988	988	987	987	987	987	987	987	987	987
29	76·7	77·8	78·9	79·9	80·9	82	83	84·1	85·1	86·2
	987	987	987	986	986	986	986	986	986	986
30	76·4	77·5	78·6	79·6	80·6	81·7	82·7	83·8	84·9	86
	986	986	986	986	985	985	985	985	985	985

Digitized by Google

Temperat.	91 c	92 c	93 c	94 c	95 c	96 c	97 c	98 c	99 c	100 c
0°	94·5	95·3	96·2	97·1	98	98·8	99·7			
	1015	1015	1015	1015	1015	1015	1016			
1	94·3	95·1	96	96·9	97·8	98·6	99·5			
	1014	1014	1014	1014	1014	1014	1014			
2	94	94·9	95·8	96·7	97·6	98·5	99·3			
	1013	1013	1013	1013	1013	1013	1014			
3	93·8	94·7	95·6	96·5	97·4	98·3	99·2			
	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012	1012		
4	93·6	94·5	95·4	96·3	97·2	98·1	99	99·9		
	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011	1011		
5	93·4	94·3	95·2	96·1	97	97·9	98·8	99·7		
	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010		
6	93·1	94·1	95	95·9	96·8	97·8	98·7	99·6		
	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009	1009		
7	92·9	93·9	94·8	95·7	96·6	97·6	98·5	99·4		
	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008	1008		
8	92·7	93·6	94·6	95·5	96·4	97·4	98·3	99·2		
	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	1007	
9	92·5	93·4	94·4	95·3	96·2	97·2	98·1	99·1	100	
	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	1006	
10	92·2	93·2	94·2	95·1	96	97	98	98·9	99·9	
	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	1005	
11	92	92·9	93·9	94·9	95·8	96·8	97·8	98·7	99·7	
	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	1004	
12	91·7	92·7	93·7	94·7	95·6	96·6	97·6	98·5	99·5	
	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	1003	
13	91·5	92·5	93·5	94·4	95·4	96·4	97·4	98·4	99·3	
	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	1002	
14	91·2	92·2	93·2	94·2	95·2	96·2	97·2	98·2	99·2	
	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	1001	

Temperat.	91 c	92 c	93 c	94 c	95 c	96 c	97 c	98 c	99 c	100 c
15	91	92	93	94	95	96·	97	98	99	100
	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
16	90·8	91·8	92·8	93·8	94·8	95·8	96·8	97·8	98·8	99·8
	999	999	999	999	999	999	999	999	999	999
17	90·5	91·5	92·6	93·6	94·6	95·6	96·6	97·6	98·7	99·7
	998	998	998	998	998	998	998	998	998	998
18	90·2	91·3	92·3	93·3	94·3	95·4	96·4	97·4	98·5	99·5
	997	997	997	997	997	997	997	997	997	997
19	90	91·1	92·1	93·1	94·1	95·2	96·2	97·3	98·3	99·3
	996	996	996	996	996	996	996	996	996	996
20	89·7	90·8	91·8	92·9	93·9	95	96	97·1	98·1	99·1
	995	995	995	995	995	995	995	995	995	995
21	89·5	90·5	91·6	92·6	93·7	94·7	95·8	96·9	97·9	99
	994	994	994	994	994	994	994	994	994	994
22	89·2	90·2	91·3	92·4	93·4	94·5	95·6	96·7	97·7	98·8
	993	993	993	993	993	993	993	993	993	993
23	89	90	91·1	92·1	93·2	94·3	95·4	96·5	97·5	98·6
	992	992	992	992	992	992	992	992	992	992
24	88·7	89·7	90·8	91·9	93	94·1	95·2	96·2	97·3	98·4
	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
25	88·4	89·5	90·6	91·6	92·7	93·8	94·9	96	97·1	98·2
	990	990	990	990	990	990	990	990	990	990
26	88·2	89·2	90·3	91·4	92·5	93·6	94·7	95·8	96·9	98·1
	989	989	989	989	989	989	989	989	989	989
27	87·9	89	90·1	91·1	92·2	93·4	94·5	95·6	96·7	97·9
	988	988	988	988	988	988	988	987	987	987
28	87·6	88·7	89·8	90·9	92	93·1	94·3	95·4	96·5	97·7
	987	987	987	987	987	987	987	986	986	986
29	87·3	88·4	89·5	90·6	91·7	92·9	94·1	95·2	96·3	97·5
	986	986	986	986	986	986	986	986	985	985
30	87·1	88·2	89·3	90·4	91·5	92·7	93·8	95	96·1	97·3
	985	985	985	985	985	985	985	985	984	984

Digitized by Google

Die zweite Tafel führt den Titel: *Table de richesse en Alcool des liquides spiritueux.* Sie entspricht der Tafel VII. bei Tralles, und giebt unmittelbar, nur nicht ganz so genau, das, was man mittelst der vorhergehenden erst durch eine Multiplication erreicht, nämlich den wahren Alkoholgehalt für die jedesmalige Temperatur des Weingeistes, vorausgesetzt dabei, wie bei Tralles, dass das specifische Gewicht und das Volum des Weingeistes bei gleicher Temperatur bestimmt worden sey.

Giebt z. B., wie im letzten Beispiele, das Instrument bei 25° Temperatur 59 Volumsprocente an, so findet man, wenn man 59 in der obigen Querspalte aufsucht, und dann bis zur Temperatur 25° heruntergeht, die Zahl 55. In 100 Maafs des geprüften Weingeistes von 25° Temperatur sind also 55 Maafs absoluten Alkohols von 15° C. Durch die vorhergehende Tafel ward gefunden 55,056.

Digitized by Google

Temperat.	1 c	2 c	3 c	4 c	5 c	6 c	7 c	8 c	9 c	10 c	11 c	12 c	13 c	14 c	15 c	16 c	17 c	18 c	19 c	20 c
0°	1·3	2·4	3·4	4·4	5·4	6·5	7·5	8·6	9·7	10·9	12·2	13·4	14·7	16·1	17·5	19	20·4	21·7	23	24·3
1											....	13·4	14·7	16	17·3	18·7	20·1	21·4	22·7	24
2											....	13·4	14·7	16	17·2	18·6	19·9	21·2	22·4	23·7
3											....	13·3	14·6	15·9	17·1	18·3	19·7	20·9	22·1	23·4
4											....	13·3	14·5	15·8	16·9	18·1	19·4	20·7	21·9	23·1
5	1·4	2·5	3·5	4·5	5·5	6·6	7·7	8·7	9·8	10·9	12·1	13·2	14·4	15·7	16·8	18	19·2	20·5	21·6	22·8
6											....	13·1	14·3	15·6	16·7	17·8	19	20·3	21·4	22·5
7											....	13	14·2	15·4	16·6	17·7	18·8	20	21	22·1
8											....	13	14·1	15·3	16·4	17·5	18·6	19·7	20·7	21·8
9											....	12·9	14	15·1	16·2	17·3	18·4	19·5	20·5	21·6
10	1·4	2·4	3·4	4·5	5·5	6·5	7·5	8·5	9·5	10·6	11·7	12·7	13·8	14·9	16	17	18·1	19·2	20·2	21·3
11	1·3	2·4	3·4	4·4	5·4	6·4	7·4	8·4	9·4	10·5	11·6	12·6	13·6	14·7	15·8	16·8	17·9	19	20	21
12	1·2	2·3	3·3	4·3	5·3	6·3	7·3	8·3	9·3	10·4	11·5	12·5	13·5	14·6	15·6	16·6	17·6	18·7	19·7	20·7
13	1·2	2·2	3·2	4·2	5·2	6·2	7·2	8·2	9·2	10·3	11·4	12·4	13·4	14·4	15·4	16·4	17·4	18·5	19·5	20·5
14	1·1	2·1	3·1	4·1	5·1	6·1	7·1	8·1	9·1	10·2	11·2	12·2	13·2	14·2	15·2	16·2	17·2	18·2	19·2	20·2
15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
16	0·9	1·9	2·9	3·9	4·9	5·9	6·9	7·9	8·9	9·9	10·9	11·9	12·9	13·9	14·9	15·9	16·9	17·8	18·7	19·7
17	0·8	1·8	2·8	3·8	4·8	5·8	6·8	7·8	8·8	9·8	10·8	11·7	12·7	13·7	14·7	15·6	16·6	17·5	18·4	19·4
18	0·7	1·7	2·7	3·7	4·7	5·7	6·7	7·7	8·7	9·7	10·7	11·6	12·5	13·5	14·5	15·4	16·3	17·3	18·2	19·1
19	0·6	1·6	2·6	3·6	4·5	5·5	6·5	7·5	8·5	9·5	10·5	11·4	12·4	13·3	14·3	15·2	16·1	17	17·9	18·8
20	0·5	1·5	2·4	3·4	4·4	5·4	6·4	7·3	8·3	9·3	10·3	11·2	12·2	13·1	14	14·9	15·8	16·7	17·6	18·5
21	0·4	1·4	2·3	3·3	4·3	5·2	6·2	7·1	8·1	9·1	10·1	11	11·9	12·8	13·7	14·6	15·5	16·4	17·3	18·2
22	0·3	1·3	2·2	3·2	4·1	5·1	6·1	7	7·9	8·9	9·9	10·8	11·7	12·6	13·5	14·4	15·3	16·2	17	17·9
23	0·1	1·1	2·1	3·1	4	4·9	5·9	6·8	7·8	8·7	9·7	10·6	11·5	12·4	13·3	14·1	15	15·9	16·7	17·6
24	0·0	1	1·9	2·9	3·8	4·8	5·8	6·7	7·6	8·5	9·5	10·4	11·3	12 2	13·1	13·9	14·8	15·7	16·5	17·4
25	....	0·8	1·7	2·7	3·6	4·6	5·5	6·5	7·4	8·3	9·3	10·2	11·1	12	12·8	13·6	14·5	15·4	16·2	17·1
26	....	0·7	1·6	2·6	3·5	4·4	5·4	6·3	7·2	8·1	9	9·9	10·8	11·7	12·6	13·4	14·2	15·1	15·9	16·7
27	....	0·5	1·5	2·4	3·3	4·3	5·2	6·1	7	7·9	8·8	9·7	10·6	11·5	12·3	13·1	13·9	14·8	15·6	16·4
28	....	0·3	1·3	2·2	3·1	4·1	5	5·9	6·8	7·7	8·6	9·5	10·3	11·2	12	12·8	13·6	14·4	15·2	16
29	....	0·1	1·1	2	2·9	3·9	4·8	5·7	6·6	7·5	8·4	9·2	10·1	11	11·7	12·5	13·3	14·1	14·9	15·7
30	....	0·0	0·9	1·9	2·8	3·7	4·6	5·5	6·4	7·3	8·1	9	9·8	10·7	11·5	12·3	13	13·8	14·6	15·4

Digitized by Google

Temperat.	21 c	22 c	23 c	24 c	25 c	26 c	27 c	28 c	29 c	30 c	31 c	32 c	33 c	34 c	35 c	36 c	37 c	38 c	39 c	40 c
0°	25·7	27·1	28·5	29·9	31·1	32·3	33·4	34·5	35·6	36·6	37·6	38·6	39·6	40·6	41·5	42·5	43·5	44·4	45·4	46·4
1	25·4	26·8	28·1	29·4	30·6	31·8	32·9	34	35·1	36·1	37·1	38·1	39·1	40·1	41·2	42·2	43·1	44·1	45	46
2	25	26·4	27·6	28·9	30·2	31·4	32·5	33·5	34·6	35·6	36·7	37·7	38·7	39·7	40·7	41·7	42·7	43·7	44·6	45·5
3	24·7	26	27·3	28·6	29·8	31	32·1	33·1	34·1	35·2	36·2	37·3	38·3	39·3	40·3	41·3	42·3	43·2	44·2	45·2
4	24·4	25·7	26·9	28·1	29·3	30·6	31·6	32·7	33·7	34·7	35·7	36·7	37·7	38·8	39·8	40·8	41·8	42·8	43·8	44·8
5	24·1	25·3	26·5	27·7	28·9	30·1	31·2	32·3	33·3	34·3	35·3	36·3	37·3	38·3	39·3	40·3	41·4	42·4	43·4	44·3
6	23·7	25	26·1	27·3	28·5	29·7	30·8	31·8	32·8	33·8	34·9	35·9	36·9	37·9	38·9	39·9	40·9	41·9	42·9	43·9
7	23·4	24·7	25·8	27	28·1	29·3	30·3	31·3	32·3	33·3	34·3	35·4	36·4	37·4	38·4	39·4	40·4	41·4	42·4	43·4
8	23	24·2	25·4	26·6	27·7	28·9	29·9	30·9	31·9	32·9	33·9	34·9	35·9	36·9	38	39	40	41	42	43
9	22·7	23·9	25	26·2	27·3	28·5	29·5	30·5	31·5	32·5	33·5	34·5	35·5	36·5	37·5	38·6	39·6	40·6	41·6	42·6
10	22·4	23·5	24·6	25·8	26·9	28	29·1	30·1	31·1	32·1	33·1	34·1	35·1	36·1	37·1	38·1	39·1	40·1	41·1	42·1
11	22·1	23·2	24·3	25·4	26·5	27·7	28·7	29·7	30·7	31·7	32·7	33·7	34·7	35·7	36·7	37·7	38·7	39·7	40·7	41·7
12	21·8	22·9	24	25·1	26·1	27·2	28·2	29·2	30·2	31·2	32·2	33·2	34·3	35·3	36·3	37·3	38·3	39·3	40·3	41·3
13	21·5	22·6	23·7	24·7	25·7	26·8	27·8	28·8	29·8	30·8	31·8	32·8	33·8	34·8	35·8	36·8	37·8	38·8	39·8	40·9
14	21·2	22·3	23·3	24·3	25·3	26·4	27·4	28·4	29·4	30·4	31·4	32·4	33·4	34·4	35·4	36·4	37·4	38·4	39·4	40·4
15	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
16	20·7	21·7	22·7	23·7	24·7	25·7	26·6	27·6	28·6	29·6	30·6	31·6	32·5	33·5	34·5	35·5	36·5	37·5	38·5	39·5
17	20·4	21·4	22·4	23·4	24·4	25·4	26·3	27·3	28·2	29·2	30·2	31·2	32·1	33·1	34·1	35·1	36·1	37·1	38·1	39·1
18	20·1	21·1	22	23	24	25	25·9	26·9	27·8	28·8	29·8	30·8	31·7	32·6	33·6	34·6	35·6	36·6	37·6	38·6
19	19·8	20·8	21·7	22·7	23·6	24·6	25·5	26·4	27·3	28·3	29·3	30·3	31·2	32·2	33·2	34·2	35·2	36·2	37·2	38·2
20	19·5	20·5	21·4	22·4	23·3	24·3	25·2	26·1	27	27·9	28·9	29·9	30·8	31·8	32·8	33·8	34·8	35·8	36·8	37·8
21	19·1	20·1	21·1	22·1	22·9	23·9	24·8	25·6	26·6	27·5	28·5	29·5	30·4	31·4	32·4	33·4	34·4	35·4	36·4	37·4
22	18·8	19·8	20·7	21·6	22·5	23·5	24·3	25·2	26·2	27·1	28·1	29·1	30	31	32	33	34	35	36	36·9
23	18·5	19·4	20·3	21·3	22·2	23·1	24	24·9	25·8	26·7	27·7	28·7	29·6	30·6	31·6	32·6	33·5	34·5	35·5	36·5
24	18·2	19·1	20	21	21·8	22·7	23·6	24·5	25·4	26·3	27·3	28·3	29·2	30·2	31·1	32·1	33·1	34·1	35·1	36·1
25	17·9	18·8	19·7	20·6	21·5	22·4	23·2	24·2	25·1	26	26·9	27·9	28·8	29·7	30·7	31·7	32·7	33·7	34·7	35·7
26	17·6	18·5	19·4	20·3	21·2	22·1	22·9	23·8	24·7	25·6	26·5	27·5	28·4	29·3	30·3	31·3	32·3	33·3	34·3	35·3
27	17·3	18·2	19·1	20	20·8	21·7	22·6	23·5	24·3	25·2	26·1	27·1	27·9	28·9	29·9	30·9	31·9	32·9	33·9	34·8
28	16·9	17·9	18·8	19·6	20·5	21·4	22·2	23·1	23·9	24·8	25·7	26·6	27·5	28·5	29·5	30·5	31·5	32·5	33·5	34·4
29	16·6	17·5	18·4	19·3	20·2	21	21·8	22·7	23·6	24·4	25·2	26·2	27·1	28·1	29·1	30·1	31·1	32·1	33·1	34
30	16·3	17·2	18·1	19	19·8	20·7	21·5	22·4	23·2	24	24·9	25·8	26·7	27·7	28·7	29·7	30·7	31·6	32·6	33·6

Digitized by Google

Temperat.	41 c	42 c	43 c	44 c	45 c	46 c	47 c	48 c	49 c	50 c	51 c	52 c	53 c	54 c	55 c	56 c	57 c	58 c	59 c	60 c
0°	47·4	48·4	49·3	50·3	51·3	52·3	53·2	54·1	55·1	56·1	57·1	58	59	59·9	60·9	61·9	62·9	63·9	64·9	65·8
1	47	48	48·9	49·9	50·8	51·8	52·8	53·7	54·7	55·7	56·7	57·6	58·6	59·6	60·6	61·6	62·5	63·5	64·5	65·5
2	46·5	47·5	48·5	49·5	50·4	51·4	52·3	53·3	54·3	55·3	56·3	57·2	58·2	59·2	60·2	61·2	62·1	63·1	64·1	65·1
3	46·2	47·1	48·1	49	50	51	52	52·9	53·9	54·8	55·8	56·8	57·8	58·8	59·8	60·8	61·7	62·7	63·7	64·7
4	45·8	46·7	47·7	48·7	49·6	50·6	51·5	52·5	53·5	54·5	55·5	56·5	57·4	58·4	59·4	60·3	61·3	62·3	63·3	64·3
5	45·3	46·2	47·2	48·2	49·2	50·2	51·1	52·1	53·1	54	55	56	57	58	59	60	60·9	61·9	62·9	63·9
6	44·9	45·8	46·8	47·8	48·8	49·8	50·8	51·7	52·7	53·7	54·7	55·6	56·6	57·5	58·5	59·5	60·5	61·5	62·5	63·5
7	44·4	45·4	46·4	47·4	48·4	49·4	50·4	51·3	52·3	53·2	54·2	55·2	56·2	57·1	58·1	59·1	60·1	61·1	62·1	63·1
8	44	45	46	47	47·9	48·9	49·9	50·9	51·9	52·9	53·9	54·9	55·8	56·8	57·8	58·8	59·8	60·8	61·8	62·8
9	43·6	44·6	45·6	46·6	47·5	48·5	49·5	50·5	51·5	52·5	53·5	54·5	55·4	56·4	57·4	58·4	59·4	60·4	61·4	62·4
10	43·1	44·1	45·1	46·1	47·1	48·1	49·1	50·1	51·1	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62
11	42·7	43·7	44·7	45·7	46·7	47·7	48·7	49·7	50·7	51·7	52·7	53·7	54·6	55·6	56·6	57·6	58·6	59·6	60·6	61·6
12	42·3	43·3	44·3	45·3	46·3	47·3	48·3	49·3	50·3	51·2	52·2	53·2	54·2	55·2	56·2	57·2	58·2	59·2	60·2	61·2
13	41·9	42·9	43·9	44·9	45·9	46·9	47·9	48·9	49·9	50·9	51·9	52·8	53·8	54·8	55·8	56·8	57·8	58·8	59·8	60·8
14	41·4	42·4	43·4	44·4	45·4	46·4	47·4	48·4	49·4	50·4	51·4	52·4	53·4	54·4	55·4	56·4	57·4	58·4	59·4	60·4
15	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
16	40·6	41·6	42·6	43·6	44·6	45·6	46·6	47·6	48·6	49·6	50·6	51·6	52·6	53·6	54·6	55·6	56·6	57·6	58·6	59·6
17	40·1	41·1	42·1	43·1	44·1	45·2	46·2	47·2	48·2	49·2	50·2	51·2	52·2	53·2	54·2	55·2	56·2	57·2	58·2	59·2
18	39·7	40·7	41·7	42·7	43·7	44·8	45·8	46·8	47·8	48·8	49·8	50·8	51·8	52·8	53·8	54·8	55·8	56·8	57·8	58·8
19	39·3	40·3	41·3	42·4	43·4	44·4	45·4	46·4	47·4	48·4	49·4	50·4	51·4	52·4	53·4	54·4	55·4	56·4	57·4	58·4
20	38·9	39·9	40·9	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
21	38·4	39·4	40·4	41·5	42·5	43·5	44·6	45·6	46·6	47·6	48·6	49·6	50·6	51·6	52·6	53·6	54·6	55·6	56·6	57·6
22	38	39	40	41·1	42·1	43·1	44·1	45·1	46·1	47·1	48·1	49·1	50·1	51·1	52·2	53·2	54·2	55·2	56·2	57·2
23	37·6	38·6	39·6	40·6	41·6	42·6	43·6	44·6	45·7	46·7	47·7	48·8	49·8	50·8	51·8	52·8	53·8	54·8	55·8	56·8
24	37·2	38·2	39·2	40·2	41·2	42·2	43·3	44·3	45·3	46·3	47·3	48·4	49·4	50·4	51·4	52·4	53·4	54·4	55·4	56·4
25	36·7	37·7	38·7	39·8	40·8	41·9	42·9	43·9	44·9	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
26	36·3	37·3	38·3	39·4	40·4	41·5	42·5	43·5	44·5	45·5	46·5	47·5	48·5	49·5	50·5	51·5	52·5	53·5	54·5	55·6
27	35·9	36·9	37·9	39	40	41·1	42·1	43·1	44·1	45·1	46·1	47·1	48·1	49·1	50·2	51·2	52·2	53·2	54·2	55·2
28	35·4	36·5	37·5	38·6	39·6	40·6	41·6	42·6	43·7	44·7	45·7	46·7	47·7	48·7	49·8	50·8	51·8	52·8	53·8	54·8
29	35	36	37·1	38·1	39·1	40·2	41·2	42·2	43·3	44·3	45·3	46·3	47·3	48·4	49·4	50·4	51·4	52·4	53·4	54·4
30	34·6	35·6	36·6	37·7	38·7	39·8	40·8	41·8	42·8	43·8	44·9	45·9	47	48	49	50	51	52	53	54

Digitized by Google

Temperat.	61 c	62 c	63 c	64 c	65 c	66 c	67 c	68 c	69 c	70 c	71 c	72 c	73 c	74 c	75 c	76 c	77 c	78 c	79 c	80 c
0°	66·8	67·8	68·8	69·8	70·8	71·7	72·7	73·7	74·7	75·7	76·6	77·6	78·6	79·6	80·6	81·6	82·6	83·6	84·5	85·5
1	66·5	67·5	68·5	69·4	70·4	71·3	72·3	73·3	74·3	75·3	76·2	77·2	78·2	79·2	80·2	81·2	82·2	83·2	84·2	85·1
2	66·1	67·1	68·1	69·1	70·1	71	71·9	72·9	73·9	74·9	75·9	76·9	77·9	78·9	79·9	80·9	81·9	82·9	83·8	84·7
3	65·6	66·6	67·6	68·6	69·6	70·6	71·6	72·6	73·6	74·5	75·5	76·5	77·5	78·5	79·5	80·5	81·5	82·5	83·4	84·4
4	65·3	66·3	67·3	68·3	69·3	70·2	71·2	72·2	73·2	74·1	75·1	76·1	77·1	78·1	79·1	80·1	81·1	82·1	83	84
5	64·9	65·9	66·9	67·9	68·9	69·8	70·8	71·8	72·8	73·8	74·8	75·7	76·7	77·7	78·7	79·7	80·7	81·7	82·7	83·7
6	64·5	65·5	66·5	67·5	68·5	69·5	70·5	71·5	72·5	73·4	74·4	75·3	76·3	77·3	78·3	79·3	80·3	81·3	82·3	83·3
7	64·1	65·1	66·1	67·1	68·1	69·1	70·1	71·1	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	82·9
8	63·8	64·8	65·8	66·8	67·7	68·7	69·7	70·6	71·6	72·6	73·6	74·6	75·6	76·6	77·6	78·6	79·6	80·6	81·6	82·6
9	63·4	64·4	65·4	66·4	67·3	68·3	69·3	70·3	71·3	72·3	73·3	74·2	75·2	76·2	77·2	78·2	79·2	80·2	81·2	82·2
10	63	64	65	66	67	67·9	68·9	69·9	70·9	71·9	72·9	73·9	74·9	75·9	76·9	77·9	78·9	79·9	80·9	81·9
11	62·6	63·6	64·6	65·6	66·6	67·6	68·6	69·6	70·6	71·6	72·6	73·5	74·5	75·5	76·5	77·5	78·5	79·5	80·5	81·5
12	62·2	63·2	64·2	65·2	66·2	67·2	68·2	69·2	70·2	71·2	72·2	73·1	74·1	75·1	76·1	77·1	78·1	79·1	80·1	81·1
13	61·8	62·8	63·8	64·8	65·8	66·8	67·8	68·8	69·8	70·8	71·8	72·8	73·8	74·8	75·8	76·8	77·8	78·8	79·8	80·8
14	61·4	62·4	63·4	64·4	65·4	66·4	67·4	68·4	69·4	70·4	71·4	72·4	73·4	74·4	75·4	76·4	77·4	78·4	79·4	80·4
15	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
16	60·6	61·6	62·6	63·6	64·6	65·6	66·6	67·6	68·6	69·6	70·6	71·6	72·6	73·6	74·6	75·6	76·6	77·6	78·6	79·6
17	60·2	61·2	62·2	63·2	64·2	65·2	66·2	67·2	68·2	69·2	70·2	71·2	72·2	73·2	74·2	75·2	76·2	77·2	78·2	79·2
18	59·8	60·8	61·8	62·8	63·8	64·8	65·8	66·8	67·8	68·8	69·8	70·8	71·8	72·8	73·8	74·9	75·9	76·9	77·9	78·9
19	59·4	60·4	61·4	62·5	63·5	64·5	65·5	66·5	67·5	68·5	69·5	70·5	71·5	72·5	73·5	74·5	75·5	76·5	77·5	78·5
20	59	60	61	62	63	64	65·1	66·1	67·1	68·1	69·1	70·1	71·1	72·1	73·1	74·1	75·1	76·1	77·1	78·1
21	58·6	59·6	60·7	61·7	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·7	68·7	69·7	70·7	71·7	72·7	73·7	74·7	75·8	76·8	77·8
22	58·2	59·2	60·3	61·3	62·3	63·3	64·3	65·3	66·3	67·3	68·3	69·3	70·3	71·3	72·3	73·3	74·3	75·4	76·4	77·4
23	57·8	58·8	59·8	60·9	61·9	62·9	63·9	64·9	65·9	66·9	67·9	68·9	70	71	72	73	74	75	76	77
24	57·4	58·4	59·4	60·5	61·5	62·5	63·5	64·5	65·5	66·5	67·5	68·5	69·6	70·6	71·6	72·6	73·6	74·6	75·6	76·6
25	57	58	59	60·1	61·1	62·1	63·1	64·1	65·1	66·1	67·1	68·1	69·2	70·2	71·2	72·2	73·2	74·2	75·3	76·3
26	56·6	57·6	58·6	59·6	60·7	61·7	62·7	63·7	64·7	65·7	66·7	67·7	68·8	69·8	70·8	71·8	72·8	73·8	74·8	75·9
27	56·2	57·2	58·3	59·3	60·3	61·3	62·3	63·3	64·3	65·3	66·3	67·3	68·4	69·4	70·4	71·4	72·4	73·4	74·4	75·5
28	55·8	56·8	57·8	58·8	59·9	60·9	61·9	62·9	63·9	64·9	66	67	68	69·1	70·1	71·1	72·1	73·1	74·1	75·1
29	55·4	56·4	57·4	58·5	59·5	60·5	61·5	62·5	63·5	64·5	65·6	66·6	67·7	68·7	69·7	70·7	71·7	72·7	73·7	74·7
30	55	56	57·1	58·1	59·1	60·1	61·1	62·1	63·1	64·1	65·2	66·2	67·3	68·3	69·3	70·3	71·3	72·3	73·3	74·3

Digitized by Google

Temperat.	81 c	82 c	83 c	84 c	85 c	86 c	87 c	88 c	89 c	90 c	91 c	92 c	93 c	94 c	95 c	96 c	97 c	98 c	99 c	100 c
0°	86·4	87·4	88·3	89·2	90·2	91·2	92·2	93·1	94	95	95·9	96·8	97·7	98·6	99·5	100·3	101·2			
1	86·1	87	88	89	89·9	90·8	91·8	92·8	93·7	94·6	95·6	96·5	97·4	98·3	99·2	100	100·9			
2	85·7	86·6	87·6	88·6	89·6	90·5	91·5	92·4	93·4	94·3	95·2	96·1	97	97·9	98·9	99·8	100·7			
3	85·3	86·3	87·3	88·3	89·2	90·2	91·2	92·1	93	94	94·9	95·8	96·7	97·7	98·6	99·5	100·4			
4	85	86	87	88	88·9	89·9	90·8	91·8	92·7	93·7	94·6	95·5	96·4	97·4	98·3	99·2	100·1	101		
5	84·7	85·6	86·6	87·6	88·5	89·5	90·5	91·4	92·4	93·3	94·3	95·2	96·2	97·1	98	98·9	99·8	100·7		
6	84·3	85·3	86·3	87·3	88·2	89·2	90·1	91	92	93	93·9	94·9	95·9	96·8	97·7	98·7	99·6	100·5		
7	83·9	84·9	85·9	86·9	87·9	88·8	89·8	90·7	91·7	92·6	93·6	94·6	95·6	96·5	97·4	98·4	99·3	100·2		
8	83·6	84·6	85·6	86·5	87·5	88·5	89·4	90·4	91·3	92·3	93·3	94·3	95·3	96·2	97·1	98·1	99	99·9		
9	83·2	84·2	85·2	86·2	87·1	88·1	89·1	90	91	92	93	94	95	95·9	96·8	97·8	98·7	99·7	100	
10	82·8	83·8	84·8	85·8	86·8	87·8	88·7	89·7	90·7	91·7	92·7	93·7	94·7	95·6	96·5	97·5	98·5	99·4	100·4	
11	82·5	83·4	84·4	85·4	86·4	87·4	88·4	89·4	90·4	91·4	92·4	93·3	94·3	95·3	96·2	97·2	98·2	99·1	100·1	
12	82·1	83·1	84·1	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	95·9	96·9	97·9	98·8	99·8	
13	81·8	82·8	83·8	84·8	85·7	86·7	87·7	88·7	89·7	90·7	91·7	92·7	93·7	94·6	95·6	96·6	97·6	98·6	99·5	
14	81·4	82·4	83·4	84·4	85·4	86·4	87·4	88·3	89·3	90·3	91·3	92·3	93·3	94·3	95·3	96·3	97·3	98·3	99·3	
15	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
16	80·6	81·6	82·6	83·6	84·6	85·6	86·6	87·6	88·6	89·6	90·7	91·7	92·7	93·7	94·7	95·7	96·7	97·7	98·7	99·7
17	80·2	81·2	82·2	83·2	84·2	85·2	86·2	87·2	88·2	89·3	90·3	91·3	92·4	93·4	94·4	95·4	96·4	97·4	98·5	99·5
18	79·9	80·9	81·9	82·9	83·9	84·9	85·9	86·9	87·9	88·9	89·9	91	92	93	94	95·1	96·1	97·1	98·2	99·2
19	79·5	80·5	81·6	82·6	83·6	84·6	85·6	86·6	87·6	88·6	89·6	90·7	91·7	92·7	93·7	94·8	95·8	96·9	97·9	98·9
20	79·1	80·1	81·2	82·2	83·2	84·2	85·2	86·2	87·2	88·2	89·2	90·3	91·3	92·4	93·4	94·5	95·5	96·6	97·6	98·6
21	78·7	79·7	80·8	81·8	82·8	83·8	84·8	85·9	86·9	87·9	88·9	90	91	92	93·1	94·1	95·2	96·3	97·3	98·4
22	78·4	79·4	80·4	81·4	82·4	83·4	84·4	85·5	86·5	87·6	88·6	89·6	90·7	91·8	92·8	93·9	94·9	96	97	98·1
23	78	79	80·1	81·1	82·1	83·1	84·1	85·1	86·1	87·2	88·3	89·3	90·4	91·4	92·4	93·5	94·6	95·7	96·7	97·8
24	77·6	78·6	79·7	80·7	81·7	82·7	83·7	84·7	85·7	86·8	87·9	88·9	90	91·1	92·1	93·2	94·3	95·3	96·4	97·5
25	77·3	78·3	79·3	80·3	81·3	82·3	83·4	84·4	85·4	86·5	87·5	88·6	89·7	90·7	91·8	92·9	93·9	95	96·1	97·2
26	76·9	77·9	78·9	79·9	80·9	81·9	82·9	84	85	86·1	87·2	88·2	89·3	90·4	91·5	92·5	93·6	94·7	95·8	97
27	76·5	77·5	78·5	79·5	80·5	81·6	82·6	83·6	84·7	85·7	86·8	87·9	89	90	91·1	92·2	93·3	94·4	95·5	96·7
28	76·1	77·1	78·2	79·2	80·2	81·3	82·3	83·3	84·3	85·4	86·5	87·5	88·6	89·7	90·8	91·9	93	94·1	95·2	96·4
29	75·7	76·8	77·8	78·8	79·8	80·9	81·9	83	84	85	86·1	87·2	88·2	89·3	90·4	91·6	92·7	93·8	94·9	96·1
30	75·3	76·4	77·4	78·4	79·4	80·5	81·5	82·6	83·6	84·7	85·8	86·9	87·9	89	90·1	91·2	92·4	93·5	94·6	95·8

Digitized by Google

Ziemlich annähernd findet man die Resultate dieser Tafel mittelst einer von Francoeur gegebenen Formel. Ist nämlich c die Zahl der Volumsprocente, welche das Alkoholometer in einem Weingeist von der Temperatur t direct angiebt, so wird x, d. h. der wahre Alkoholgehalt oder die Zahl der Volumsprocente, die an absolutem Alkohol von 15° C. Temperatur in Weingeist von der Temperatur t enthalten ist, gefunden durch die Gleichung

$$x = c \overline{+} 0{,}4\ t$$

Die Temperatur t ist, von 15° C. an gezählt, oberhalb positiv, negativ unterhalb. Für das vorhin gewählte Beispiel haben wir so

$$x = 59 - 0{,}4 \cdot 10$$

also $x = 55$, wie vorhin.

Mit Hülfe der bisher gegebenen Tafeln und des Tralles'schen oder Gay-Lussac'schen Alkoholometers findet man unter allen Umständen den Alkoholgehalt eines Weingeistes dem Volume nach. Man darf aber nicht glauben, dass man dadurch auch den Wassergehalt des Weingeistes habe, d. h. dass man von dem Volume des Weingeistes nur das des darin enthaltenen Alkohols abzuziehen brauche, um das Volum des Wassers zu erhalten. Im Gegentheil ist der Wassergehalt immer gröfser als jene Differenz (vorausgesetzt, dass man Weingeist und Alkohol als von gleicher Temperatur, oder ersteren nur nicht von bedeutend höherer Temperatur als letzteren, annehme).

Dies ist Folge der Erscheinung, dass Alkohol und Wasser sich bei ihrer Vermischung immer zusammenziehen, d. h. wenn man sie beide von gleicher Temperatur nimmt, mit einander mischt, und von der dabei entstehenden Erwärmung wieder auf diese Temperatur erkalten lässt, immer ein kleineres Volum einnehmen, als sie in Summa einzeln vor der Mischung erfüllten.

Am Genauesten ist diese Erscheinung von Rudberg untersucht worden (*Poggendorff's Annalen, Bd. XIII. S.* 496), und ihm verdanken wir unter andern auch die Erklärung des sonderbaren Umstandes, dass bei Vermischung von sehr wasserhaltigem Weingeist mit Wasser keine Zusammenziehung, sondern eine Ausdehnung stattfindet.

Seine Resultate, verknüpft mit einigen anderen, die sich daraus ableiten lassen, sind in folgender Tafel zusammengestellt.

Digitized by Google

Bei 15° C. enthalten 100 Maafs Weingeist		Zusammenziehung.	Hundertfaches Verhältniss der Zusammenziehung zum Alkoholgehalt.	Auf 100 Maafse Alkohol sind enthalten Maafse Wasser	Specif. Gewicht bei 15° C.
Maafse Alkohol	Maafse Wasser				
a	v	c	$100 \cdot \frac{c}{a}$	$100 \cdot \frac{v}{a}$	
100	0,00	0,00	0,00		0,7947
95	6,18	1,18	1,24	6,51	0,8168
90	11,94	1,94	2,16	13,27	0,8346
85	17,47	2,47	2,90	20,55	0,8502
80	22,87	2,87	3,59	28,59	0,8645
75	28,19	3,19	4,25	37,59	0,8779
70	33,14	3,44	4,91	47,77	0,8907
65	38,615	3,615	5,56	59,41	0,9027
60	43,73	3,73	6,22	72,88	0,9141
55	48,77	3,77	6,86	88,67	0,9248
50	53,745	3,745	7,49	107,39	0,9348
45	58,64	3,64	8,08	130,31	0,9440
40	63,44	3,44	8,60	158,60	0,9523
35	68,14	3,14	8,97	194,69	0,9595
30	72,72	2,72	9,07	242,40	0,9656
25	77,24	2,24	8,96	308,96	0,9711
20	81,72	1,72	8,60	408,60	0,9761
15	86,20	1,20	8,00	574,68	0,9812
10	90,72	0,72	7,20	907,20	0,9867
5	95,31	0,31	6,20	906,20	0,9928
0	100,00	0,00	0,00		1,0000

Die erste Kolumne (mit a überschrieben) enthält von 5 zu 5 Volumsprocenten den Alkoholgehalt, die letzte das entsprechende specifische Gewicht des Weingeistes. Beide Angaben sind von Gay-Lussac und Tralles entlehnt. Aus diesen Kolumnen ist der Wassergehalt (v) und die Zusammenziehung (c) berechnet, und zwar mittelst der schon früher angeführten Formel

$$sv + s'v' = SV$$

worin s, s', S die specifischen Gewichte des Wassers, des Alkohols und des Weingeistes, und v, v', V ihre Volume bezeichnen. Die Bedeutung der 4ten und 5ten Kolumne ist in der Tafel hinreichend angegeben; ihr Nutzen soll sogleich näher erörtert werden.

Aus den beiden ersten Kolumnen ersieht man, dass, wenn man die in 100 Volumen Weingeist enthaltenen Volume von Alkohol und Wasser addirt, man immer mehr als 100 bekommt. Der Ueberschuss ist die in der dritten Kolumne (c) angegebene Zusammenziehung.

Man sieht ferner, dass die gröfste Zusammenziehung beim 55procentigen Weingeist stattfindet, und 3,77 Volume auf 100 Volume beträgt. Nach einer genaueren Berechnung sämmtlicher Angaben fand Rudberg das Maximum beim 54,25procentigen Weingeist liegend, und 3,778 Procent betragend. 100 Maafs Weingeist von dem Maximum der Contraction enthalten demnach 54,250 Maafs absoluten Alkohols und 49,528 Maafs Wasser. Alles bei der Temperatur + 15° C.

Eine andere Rechnung zeigt, dass man, um bei 15° C. Temperatur 100 Maafs Weingeist zu erhalten, der zu gleichen Volumtheilen aus Alkohol und Wasser bestehe, 51,879 Maafse von beiden mit einander vermischen müsse. Die Contraction dabei beträgt 3,758 Volume auf 100.

Aus den drei ersten Kolumnen lässt sich nun durch eine ziemlich

Digitized by Google

einfache Rechnung finden, welche Zusammenziehung oder Ausdehnung stattfindet, wenn man Weingeist mit Wasser, oder starken Weingeist mit schwachem vermischt.

Es sey für Weingeist:

in Einem Volum:	starken,	schwachen,	mittleren,
der Alkoholgehalt	a	a'	a''
der Wassergehalt	v	v'	v''

Mischt man nun ein Volum von starkem Weingeist $(a+v)$ mit x Volumen des schwachen $(a'+v')$, und erhält dadurch y Volume des mittleren $(a''+v'')$, so hat man offenbar die beiden Gleichungen:

$$a + a'x = a''y; \quad v + v'x = v''y$$

und daraus

$$x = \frac{av'' - a''v}{a''v' - a'v''} \qquad \text{und } y = \frac{av' - a'v}{a''v' - a'v''} \ldots (A)$$

Die dabei stattfindende Contraction C ist aber

$$C = 1 + x - y$$

oder

$$C = \frac{a(v'' - v') + a'(v - v'') + a''(v' - v)}{a''v' - a'v''}$$

Nimmt man statt des schwachen Weingeistes reines Wasser, so ist $a' = 0$ und $v' = 1$; dann wird einfach

$$C = \frac{a(v'' - 1) - a''(v - 1)}{a''}$$

Nun ist, wenn man c die Contraction bei Bildung des starken Weingeistes aus Alkohol und Wasser nennt, und c'' eben so die bei Bildung des mittleren,

$$a + v = 1 + c \quad \text{und} \quad a'' + v'' = 1 + c''$$

also ist

$$C = \frac{ac'' - a''c}{a''} = a\left\{\frac{c''}{a''} - \frac{c}{a}\right\}$$

Der letztere Ausdruck zeigt nun einfach, in welchen Fällen die Contraction C, welche bei Vermischung von wasserhaltigem Weingeist mit Wasser stattfindet, positiv oder negativ, d. h. eine wahre Zusammenziehung oder eine Ausdehnung ist.

Sie ist eine Zusammenziehung, wenn der Quotient $\frac{c}{a}$ kleiner ist, als $\frac{c''}{a''}$, d. h. wenn die Zusammenziehung, welche beim Vermischen von Alkohol und Wasser stattfindet, dividirt durch den Alkoholgehalt, kleiner ist für den stärkeren Weingeist, als für den schwächeren. Im umgekehrten Falle ist C negativ oder bedeutet eine Ausdehnung.

Die Quotienten $\frac{c}{a}$ sind in der vierten Kolumne der letzten Tafel enthalten (nur multiplicirt mit 100, zur leichteren Uebersicht). Man sieht, dass diese Quotienten vom absoluten Alkohol bis zum 30procentigen Weingeist steigen, und dann wieder abnehmen.

Mischt man demnach 30procentigen Weingeist mit so viel Wasser, dass 15procentiger daraus entsteht, so erfolgt eine Ausdehnung, weil in diesem Fall $\frac{c''}{a''} = 8{,}00$ und $\frac{c}{a} = 9{,}07$. Um den Betrag dieser Ausdehnung C zu finden, hat man die oben genannten Quotienten durch 100

Digitized by Google

zu dividiren, und den Alkoholgehalt a des stärkeren Weingeistes ebenfalls, da er hier für Ein Volum gilt. Dadurch erhält man denn für C den Werth

$$C = \frac{30}{100}\left\{\frac{8{,}00 - 9{,}07}{100}\right\} = -\,0{,}00321$$

auf ein Volum des 30procentigen Weingeistes.

Das Volum des 15procentigen Weingeistes, welcher durch Verdünnung mit Wasser aus Einem Volum des 30procentigen Weingeistes entsteht, ist also um 0,00321 Vol. gröfser als das, welches das Wasser und der 30procentige Weingeist zusammen vor ihrer Vermischung einnahmen.

Mischt man dagegen Weingeist, der mehr als 30 Volumsprocente Alkohol enthält, mit Wasser, so findet immer eine Zusammenziehung statt.

Alles oben Gesagte gilt nur für den Fall, dass die mit einander gemischten Flüssigkeiten eine und dieselbe Temperatur, und zwar die Temperatur 15° C. besitzen. Mit Aenderung der Temperatur ändern sich auch alle in der Kolumne drei gegebenen Zusammenziehungen. So beträgt das Maximum der Contraction, welches, wie vorhin erwähnt, Rudberg bei 15° C. = 3,778 Procent gefunden,

bei + 4° C. = 3,97
- 17,5 = 3,60
- 37,7 = 3,31

es nimmt also mit steigender Temperatur an Gröfse ab. Vielleicht ändert es auch damit seine Stelle; doch ist dies noch nicht untersucht. Bei + 15° C. fällt das Maximum der Contraction auf ein Gemisch von Alkohol und Wasser, welches einem Atomverhältniss entspricht. Aus den Angaben von Gay-Lussac und Tralles berechnet, fällt das Maximum auf den 54,25procentigen Weingeist; nach eigends angestellten Versuchen von Rudberg fällt es auf den 54procentigen Weingeist, und beträgt 3,775 Procent. Der 54procentige Weingeist besteht aus

	Volumtheilen	Gewichtstheilen	Sauerstoffgehalt	
Alkohol . . .	54,000	42,913	14,785	1
Wasser . . .	49,775	49,770	44,248	3

Er ist also ein Gemisch von 1 At. Alkohol ($C_2H_4 . H_2O$) und drei Atomen Wasser (H_2O).

Die Kenntniss der Zusammenziehung, welche bei Vermischung von Alkohol und Wasser stattfindet, ist wichtig für eine Aufgabe, die sich nicht selten in der Praxis darbietet, nämlich für die: Wie viel Wasser man einem Weingeist von gegebener Stärke zuzusetzen habe, um einen schwächeren Weingeist von bestimmtem Alkoholgehalt zu bekommen. Diese Wassermenge wird durch x der ersten Formel (A) auf S. 255 gegeben, und lässt sich so ausdrücken:

$$x = a\left\{\frac{v''}{a''} - \frac{v}{a}\right\}$$

Man sieht, sie ist gleich dem Unterschiede der Verhältnisse des Wassers zum Alkohol im schwächeren und stärkeren Weingeist, multiplicirt mit dem Alkoholgehalt des stärkeren. Zur Berechnung von x sind

Digitized by Google

also jene Verhältnisse nöthig, und daher sind sie (zur Uebersicht nur multiplicirt mit 100) in der 5ten Kolumne der letzten Tafel angegeben.

Mittelst ihrer ist die folgende Tafel berechnet.

Wassermenge, um 100 Maafs stärkeren Weingeistes zu Weingeist von geringerer Stärke zu verdünnen:

	90	85	80	75	70	65	60	55	50
85	6,56								
80	13,79	6,83							
75	21,89	14,48	7,20						
70	31,05	23,14	15,35	7,64					
65	41,53	33,03	24,66	16,37	8,15				
60	53,65	44,48	35,44	26,47	17,58	8,76			
55	67,87	57,90	48,07	38,32	28,63	19,02	9,47		
50	84,71	73,90	63,04	52,43	41,73	31,25	20,47	10,35	
45	105,34	93,30	81,38	69,54	57,78	46,09	34,46	22,90	11,41
40	130,80	117,34	104,01	90,76	77,58	64,48	51,43	38,46	25,55
35	163,28	148,01	132,88	117,82	102,84	87,93	73,08	58,31	43,59
30	206,22	188,57	171,05	153,61	136,04	118,94	101,71	84,54	67,45
25	266,12	245,15	224,30	203,53	182,83	162,21	141,65	121,16	100,73
20	355,80	329,84	304,01	278,26	252,58	226,98	201,43	175,96	150,55
15	505,27	471,00	436,85	402,81	368,83	334,91	301,07	267,29	233,64
10	804,54	753,65	702,89	652,21	601,60	551,06	500,59	450,19	399,85

Um also 80procentigen Weingeist auf 40procentigen zu bringen, hat man auf 100 Maafs von ersterem 104,01 Maafs Wasser hinzuzusetzen. Man darf indess daraus nicht schliefsen, dass man dadurch 204,01 Maafs vom 40procentigen Weingeist erhalten werde. Im Gegentheil bekommt man eine etwas geringere Menge, die man nach dem vorher Gesagten leicht wird berechnen können, falls sie zu kennen nöthig seyn sollte.

Mittelst dieser Tafel kann man auch die, indess wohl seltener vorkommende, Aufgabe lösen, dass verlangt würde, zu wissen: Wie viel schwacher Weingeist (A') einem starken (A) zuzusetzen sey, um einen mittleren (A'') zu erhalten. Dazu dient der früher gegebene Ausdruck für x, ohne dass man darin $a' = 0$ und $v' = 1$ setzt, nämlich der:

$$x = \frac{av'' - a''v}{a''v' - a'v''}$$

Vorhin hatten wir gefunden, die Wassermenge, um den Weingeist (A) zu Weingeist (A'') zu verdünnen, sey

$$\frac{av'' - a''v}{a''}$$

Eben so wird die Wassermenge, um den Weingeist (A'') zu Weingeist (A') zu verdünnen, seyn:

$$\frac{a''v' - a'v''}{a'}$$

Bezeichnen wir die erste Gröfse mit α und die zweite mit β, so wird der eben gegebene Ausdruck für x folgender:

$$x = \frac{a'' \cdot \alpha}{a' \cdot \beta}$$

d. h. um starken Weingeist (A) durch schwachen Weingeist (A') zu

Digitized by Google

mittlerem Weingeist (A'') zu verdünnen, wird von dem schwachen Weingeist (A') ein Quantum erfordert, das gleich ist dem Producte aus dem Alkoholgehalt des mittleren Weingeistes (A'') in die Wassermenge, welche die Verdünnung des starken Weingeistes (A) zu mittleren Weingeist (A'') erfordert, dividirt durch das Product aus dem Alkoholgehalt des schwachen Weingeistes (A') in die Wassermenge, welche zur Verdünnung des mittleren Weingeistes (A'') zu dem schwachen Weingeist (A') erfordert wird.

Ein Beispiel wird dies noch mehr verdeutlichen. Gesetzt, es seyen 100 Maafs 80procentigen Weingeistes durch 20procentigen auf 50procentigen zu verdünnen. Wie viel 20procentiger ist dazu erforderlich?

Nach der letzten Tafel sind nun zur Verdünnung von 100 Maafs
80proc. Weing. auf 50proc. Weing. erforderl. 63,04 Maafs Wasser
50 - - - 20 - - - 150,55 - -

folglich ist

$$x = \frac{50 \times 63{,}04}{20 \times 150{,}55} = 1{,}0468$$

Dies ist die Volummenge vom 20procentigen Weingeist (A'), die man zu Einem Volum des 80procentigen Weingeistes (A) hinzusetzen muss. Hat man 100 oder irgend eine andere Zahl von Maafsen zu verdünnen, so muss x noch mit dieser Zahl multiplicirt werden.

Um das Volum des entstehenden mittleren Weingeistes (A') zu finden, kann man sich eines der vorhin gegebenen Ausdrücke für y bedienen, entweder des $a''y = a + a'x$, wenn x schon gefunden ist, oder des:

$$y = \frac{av' - a'v}{a''v' - a'v''}$$

Der letztere Ausdruck ist gleich der Wassermenge, welche zur Verdünnung des starken (hier 80procentigen) Weingeistes (A) zu dem schwachen (20procentigen) Weingeist (A') erfordert wird, dividirt durch die Wassermenge, welche man zur Verdünnung des mittleren Weingeistes (A') zu dem schwachen Weingeist (A'') nöthig hat. Der gefundene Werth bezieht sich natürlich auch hier auf Ein Maafs des starken Weingeistes.

Für das obige Beispiel hat man Folgendes. Es sind zur Verdünnung von 100 Maafs
80proc. Weing. auf 50proc. Weing. erforderl. 304,01 Maafs Wasser
50 - - - 20 - - - 150,55 - -

Also ist die Menge des 50procentigen Weingeistes, die man durch Verdünnung von einem Maafs 80procentigen Weingeist durch 20procentigen bekommt, oder

$$y = \frac{304{,}01}{150{,}55} = 2{,}019 \text{ Maafs.}$$

Gay-Lussac hat eine ähnliche Tafel wie die letzte geliefert, zwar nicht ganz so genau, aber bedeutend weiter ausgedehnt. Ihres mannichfaltigen Nutzens wegen lassen wir sie hier folgen.

Digitized by Google

Wassermenge, um 1000 Maafs Weingeist in bestimmten Graden zu verdünnen:

	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
31	33									
32	67	32								
33	100	65	31							
34	134	97	63	30						
35	167	129	94	61	30					
36	201	162	126	91	59	29				
37	234	194	157	122	89	58	28			
38	268	227	189	153	119	86	56	27		
39	302	260	220	183	148	115	84	55	27	
40	335	292	252	214	178	144	112	82	53	26
41	369	325	284	245	208	173	140	109	80	52
42	403	358	315	275	238	202	169	137	107	78
43	437	390	347	306	268	231	197	164	134	104
44	471	423	379	337	298	261	225	192	160	130
45	505	456	411	368	328	290	254	220	187	157
46	539	489	443	399	358	319	282	247	214	183
47	573	522	474	430	388	348	310	275	241	209
48	607	555	506	461	418	377	339	303	268	235
49	641	588	538	492	448	407	367	330	295	262
50	675	621	570	523	478	436	396	358	322	288
51	709	654	602	554	508	465	424	386	349	314
52	743	687	634	585	539	495	453	414	376	341
53	777	720	666	616	569	524	482	442	403	367
54	811	753	699	647	599	553	510	469	431	394
55	846	786	731	679	629	583	539	497	458	420
56	880	820	763	700	660	613	568	525	485	447
57	914	853	795	741	690	642	596	553	512	473
58	949	886	827	772	721	672	625	581	540	500
59	983	919	860	804	751	701	654	609	567	527
60	1017	953	892	835	781	731	683	637	594	553
61	1052	986	924	867	812	760	711	665	622	580
62	1086	1019	957	898	842	790	740	694	649	607
63	1121	1053	989	929	873	820	769	722	676	633
64	1155	1086	1022	961	904	850	798	750	704	660
65	1190	1120	1054	992	934	879	827	778	731	687
66	1224	1153	1086	1024	965	909	856	806	759	714
67	1259	1187	1119	1055	995	939	885	834	786	741
68	1293	1220	1151	1087	1026	969	914	863	814	767
69	1328	1254	1184	1118	1056	998	943	891	841	794
70	1363	1287	1216	1150	1087	1028	972	919	869	821
71	1397	1321	1249	1182	1118	1058	1001	948	897	848
72	1432	1354	1282	1213	1149	1088	1030	977	924	875
73	1467	1388	1314	1245	1180	1118	1060	1005	952	902
74	1502	1422	1347	1277	1211	1148	1089	1033	980	929
75	1536	1456	1380	1309	1241	1178	1118	1061	1008	956
76	1571	1489	1413	1340	1272	1208	1147	1089	1035	983
77	1606	1523	1445	1372	1303	1238	1177	1118	1063	1011
78	1641	1557	1478	1404	1334	1268	1206	1147	1091	1038
79	1676	1591	1511	1436	1365	1299	1235	1175	1119	1065
80	1711	1625	1544	1468	1396	1329	1265	1204	1147	1092
81	1746	1658	1577	1500	1427	1359	1294	1233	1175	1119
82	1781	1692	1610	1532	1458	1389	1323	1261	1203	1147
83	1816	1726	1643	1564	1489	1419	1353	1290	1231	1174
84	1851	1760	1676	1596	1521	1450	1382	1319	1259	1201
85	1886	1794	1709	1628	1552	1480	1412	1348	1287	1229
86	1921	1828	1742	1660	1583	1510	1442	1376	1315	1256
87	1956	1863	1775	1692	1614	1541	1471	1405	1343	1284
88	1992	1897	1808	1724	1645	1571	1501	1434	1371	1311
89	2027	1931	1841	1757	1677	1602	1531	1463	1400	1339
90	2062	1966	1875	1789	1708	1633	1561	1492	1428	1367

Digitized by Google

	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41	25									
42	51	25								
43	76	50	24							
44	102	75	49	24						
45	127	99	73	47	23					
46	153	124	97	71	46	23				
47	179	149	122	95	70	46	22			
48	204	174	146	119	93	68	45	22		
49	230	200	171	143	116	91	67	44	21	
50	256	225	195	167	140	114	89	66	43	21
51	281	250	220	191	163	137	112	87	64	42
52	307	275	244	215	187	160	134	110	86	63
53	333	300	269	239	210	183	157	132	107	84
54	359	325	293	263	234	206	179	153	129	105
55	385	350	318	287	257	229	202	176	151	127
56	411	376	343	311	281	252	224	198	172	148
57	436	401	367	335	305	275	247	220	194	169
58	462	426	392	359	328	298	269	242	216	190
59	488	452	417	384	352	321	292	264	237	212
60	514	477	442	408	375	345	315	286	259	233
61	540	503	467	432	399	368	338	309	281	254
62	566	528	491	456	423	391	360	331	303	276
63	593	554	516	481	447	414	383	353	325	297
64	619	579	541	505	471	438	406	376	346	318
65	645	605	566	529	494	461	429	398	368	340
66	671	630	591	554	518	484	451	420	390	361
67	697	656	616	578	542	508	474	443	412	383
68	723	681	641	603	566	531	497	465	434	404
69	750	707	666	627	590	554	520	487	456	426
70	776	732	691	652	614	578	543	510	478	447
71	802	758	716	676	638	601	566	532	500	469
72	828	784	741	701	662	625	589	555	522	491
73	855	810	767	725	686	648	612	578	544	512
74	881	835	792	750	710	672	635	600	567	534
75	908	861	817	775	734	695	658	623	589	556
76	934	887	842	799	758	719	681	645	611	578
77	961	913	867	824	782	743	705	668	633	599
78	987	939	893	849	807	766	728	691	655	621
79	1014	965	918	873	831	790	751	713	678	643
80	1040	991	943	898	855	813	774	736	700	665
81	1067	1017	969	923	879	837	797	759	722	687
82	1093	1043	994	948	904	861	821	782	745	709
83	1120	1069	1020	973	928	885	844	805	767	731
84	1147	1095	1045	998	952	909	867	828	789	753
85	1173	1121	1071	1023	977	933	891	851	812	775
86	1200	1147	1096	1048	1001	957	914	874	834	797
87	1227	1173	1122	1073	1026	981	938	897	857	819
88	1254	1200	1147	1098	1050	1005	961	920	880	841
89	1281	1226	1173	1123	1075	1029	985	943	902	863
90	1308	1252	1199	1148	1100	1053	1009	966	925	886

Digitized by Google

	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
31										
32										
33										
34										
35										
36										
37										
38										
39										
40										
41										
42										
43										
44										
45										
46										
47										
48										
49										
50										
51	21									
52	41	20								
53	62	41	20							
54	83	61	40	19						
55	103	81	60	39	19					
56	124	102	80	59	38	19				
57	145	122	100	78	58	38	19			
58	166	142	120	99	77	57	37	18		
59	187	163	140	118	96	76	56	37	18	
60	208	183	160	137	116	95	74	55	36	18
61	229	204	180	157	135	114	93	73	54	35
62	250	225	200	177	155	133	112	92	72	53
63	271	245	221	197	174	152	131	110	90	71
64	292	266	241	217	194	171	150	128	109	89
65	313	286	261	237	213	190	168	147	127	107
66	334	307	281	256	233	209	187	166	145	125
67	355	328	301	276	252	229	206	184	163	143
68	376	348	322	296	272	248	225	203	181	160
69	397	369	342	316	291	267	244	221	200	178
70	418	390	362	336	311	286	263	240	218	196
71	439	411	383	356	331	306	282	259	236	214
72	460	431	403	376	350	325	301	277	255	232
73	482	452	424	396	370	344	320	296	273	251
74	503	473	444	416	390	364	339	315	291	269
75	524	494	465	437	409	383	358	333	310	287
76	545	515	485	457	429	403	377	352	328	305
77	567	536	506	477	449	422	396	371	347	323
78	588	557	527	497	469	442	415	390	365	341
79	610	578	547	517	489	461	434	409	384	360
80	631	599	568	538	509	481	454	428	402	378
81	653	620	588	558	529	500	473	447	421	396
82	674	641	609	578	549	520	492	465	440	415
83	696	662	630	599	569	540	512	485	458	433
84	717	683	651	619	589	559	531	504	477	451
85	739	705	671	640	609	579	550	523	496	470
86	761	726	692	660	629	599	570	542	515	488
87	782	747	713	681	649	619	589	561	534	507
88	804	769	734	701	669	639	609	580	553	526
89	826	790	755	722	690	659	629	600	572	544
90	848	812	777	743	710	679	648	619	591	563

Digitized by Google

	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
61	17									
62	35	17								
63	52	34	17							
64	70	52	34	17						
65	88	69	51	33	16					
66	105	86	68	50	33	16				
67	123	104	85	67	49	32	16			
68	140	121	102	84	66	49	32	16		
69	158	138	119	101	82	65	48	32	16	
70	176	156	136	117	99	81	64	47	31	15
71	193	173	153	134	116	98	80	63	47	31
72	211	191	171	151	132	114	97	79	63	46
73	229	208	188	168	149	131	113	95	78	62
74	247	226	205	185	166	147	129	111	94	77
75	265	243	222	202	183	164	145	127	110	93
76	283	261	240	219	199	180	162	143	126	109
77	300	278	257	236	216	197	178	159	142	124
78	318	296	274	253	233	213	194	176	157	140
79	336	314	292	271	250	230	211	192	173	155
80	354	331	309	288	267	247	227	208	189	171
81	372	349	327	305	284	263	243	224	205	187
82	390	367	344	322	301	280	260	240	221	203
83	409	385	362	339	318	297	276	256	237	218
84	427	403	379	357	335	313	293	273	253	234
85	445	421	397	374	352	330	309	289	269	250
86	463	438	415	391	369	347	326	305	285	266
87	481	456	432	409	386	364	343	322	302	282
88	500	474	450	426	403	381	359	338	318	298
89	518	493	468	444	421	398	376	355	334	314
80	537	511	486	462	438	415	393	372	351	331

	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79
71	15									
72	30	15								
73	46	30	15							
74	61	45	30	15						
75	76	60	45	29	14					
76	92	75	60	44	29	14				
77	107	91	75	59	44	29	14			
78	123	106	90	74	58	43	28	14		
79	138	121	105	88	73	57	43	28	14	
80	153	136	120	103	87	72	57	42	28	14
81	169	152	135	118	102	86	71	56	42	27
82	184	167	150	133	117	101	85	70	56	41
83	200	182	165	148	131	116	100	85	70	55
84	216	198	180	163	146	130	114	99	84	69
85	231	213	195	178	161	145	129	113	98	83
86	247	229	211	193	176	159	143	127	112	97
87	263	244	226	208	191	174	158	142	126	111
88	279	260	241	223	206	189	172	156	140	125
89	295	275	257	239	221	204	187	171	155	139
90	311	291	273	254	236	219	202	185	169	153

Digitized by Google

	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89
81	14									
82	27	13								
83	41	27	13							
84	55	40	27	13						
85	68	54	40	26	13					
86	82	68	54	40	26	13				
87	96	81	67	53	39	26	13			
88	110	95	81	66	53	39	26	13		
89	124	109	94	80	66	52	39	26	13	
90	138	123	108	94	79	66	52	39	26	13

Der Gebrauch dieser Tafel kann keinem Missverständniss unterliegen. Handelte es sich darum, 75procentigen Weingeist auf 33procentigen zu verdünnen, so sucht man 75 in der ersten Längenspalte und 33 in der obersten Querspalte auf. Wo beide sich treffen, steht 1309. Also sind 1309 Maafs Wasser zu 1000 Maafs 75procentigen Weingeist hinzuzusetzen, um ihn in 33procentigen zu verwandlen.

Unter allen Alkoholometern verdienen das Tralles'sche und das *Gay-Lussac*'sche das meiste Vertrauen. Beide sind auch gesetzlich eingeführt, das eine in Preufsen, das andere in Frankreich. Beide geben den Alkoholgehalt des Weingeistes in Volumsprocenten an, weil man, wie schon früher erwähnt, den Weingeist im Leben nicht wägt, sondern misst. Zuweilen kann indess der Fall vorkommen, dass man den Alkoholgehalt auch in Gewichtsprocenten zu wissen verlangt, und daher pflegt man dem Tralles'schen Alkoholometer eine Skale beizufügen, welche diesem Behufe entspricht.

In der Regel nennt man diese Skale die Richter'sche. Nun hat zwar Richter wirklich ein Alkoholometer construirt, welches den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten angiebt; allein man muss wohl dabei bemerken, dass die Skale dieses Instrumentes erst nach einigen Umformungen mit der Tralles'schen vergleichbar wäre, und dass sie auch dann nur sehr angenäherte Werthe gäbe. Richter nämlich hat seine specifischen Gewichte auf das Wasser bei + 16° R. bezogen, und einen Normalalkohol angewandt, der nicht ganz wasserfrei war; auch hat er seine Skale nur auf vier Wägungen gegründet, die noch dazu bei weitem nicht mit der Genauigkeit wie die Gilpin'schen angestellt sind. Die Anwendung der Richter'schen Skale, wie er sie gegeben, kann heut zu Tage nicht mehr gestattet werden. Will man eine Skale für Gewichtsprocente haben, so kann man solche aus der Tralles'schen für Volumsprocente, nach der am Ende der Tafel I. (S. 221) gegebenen Regel, ableiten. Um zu zeigen, wie weit die Richter'sche Skale von der richtigen Skale für Gewichtsprocente abweicht, haben wir beide hier auf einander folgen lassen:

Digitized by Google

Richter's Gewichtsprocente, verglichen mit Tralles'schen Volumsprocenten bei 60° F. (12°44 R.).

T.	*R.*	*T.*	*R.*	*R.*	*T.*	*R.*	*T.*
0	0	55	41,00	0	0	55	68,28
5	4,00	60	45,95	5	6,48	60	72,50
10	7,50	65	51,40	10	14,00	65	76,70
15	10,58	70	57,12	15	22,30	70	80,60
20	13,55	75	62,97	20	30,30	75	84,70
25	16,60	80	69,20	25	36,75	80	88,62
30	19,78	85	75,35	30	42,40	85	92,15
35	23,50	90	81,86	35	48,30	90	95,35
40	27,95	95	89,34	40	53,90	95	97,80
45	32,30	100	100,00	45	59,06	100	100,00
50	36,46			50	63,80		

Richtige Gewichtsprocente, verglichen mit Tralles'schen Volumsprocenten bei 60° F. (12°,44 R.).

Vol.-procente	Gew.-procente	Vol.-procente	Gew.-procente	Gew.-procente	Vol.-procente	Gew.-procente	Vol.-procente
0	0	55	47,29	0	0	55	63,97
5	4,00	60	52,20	5	6,25	60	68,97
10	8,05	65	57,25	10	12,42	65	73,79
15	12,15	70	62,51	15	18,52	70	78,40
20	16,28	75	67,93	20	24,57	75	82,80
25	20,46	80	73,59	25	30,55	80	86,97
30	24,69	85	79,50	30	36,45	85	90,88
35	28,99	90	85,75	35	42,25	90	94,46
40	33,39	95	92,46	40	47,92	95	97,61
45	37,90	100	100,00	45	53,43	100	100,00
50	42,52			50	58,79		

Die Volumsprocente sind nach der Temperatur verschieden; die Gewichtsprocente dagegen bleiben für alle Temperaturen dieselben. Die Tafel gilt daher nur für 60° F., und wenn man das specifische Gewicht bei anderen Temperaturen bestimmt, muss man erst mittelst einer der Tafeln VI., VII., VIII. von Tralles die Volumsprocente auf die bei 60° F. zurückführen. Die Tafel VI. hat man zu gebrauchen, wenn das Volum des Weingeistes bei 60° F. gemessen ist, dagegen die Tafeln VII. und VIII., wenn das Volum bei gleicher Temperatur mit dem specifischen Gewichte bestimmt worden; Tafel VII. gilt, falls das Alkoholometer von Glas, Tafel VIII., wenn dasselbe von Messing verfertigt ist.

Die Zahl der sonst noch vorgeschlageuen Alkoholometer ist sehr beträchtlich. Um die Genauigkeit zu erhöhen, hat man das Instrument statt der Skale mit einer festen Marke versehen und ihm oben einen Teller gegeben, wo durch aufgelegte Gewichte das Einsinken bis zu dieser Marke bewirkt und so das specifische Gewicht ausgemittelt wird. Andererseits hat man, um die Berichtigung wegen der Temperatur ohne Tafel vollziehen zu können, das Instrument mit zwei Skalen versehen, und die eine nach der andern, welche die Temperaturcorrection enthielt, verschiebbar gemacht. Alle diese Instrumente sind aber nicht empfehlenswerth und haben auch keinen allgemeinen Eingang gefunden. Die Ge-

Digitized by Google

nauigkeit, welche das Aräometer mit Gewichten gewährt, giebt keinen Ersatz für die gröfsere Umständlichkeit des Gebrauchs, und die Temperatur durch eine Skale zu berichtigen, kann nie die Sicherheit haben, als der Gebrauch einer Tafel.

Wir glauben daher, die weitere Beschreibung der Einrichtung dieser Instrumente ohne Nachtheil übergehen zu können, und wollen nur noch schliefslich die Skale eines einzigen kennen lehren, welches früher in Frankreich allgemein üblich war, und von da auch den Rheingegenden überkommen ist. Es ist das Cartier'sche. Nachstehende Tafel enthält die Beziehung der Grade dieses Instruments zu den specifischen Gewichten, gemäfs den von Marozeau bei 12°,5 C. angestellten Versuchen. Nach gemachter Correction für die Temperatur kann man daraus mittelst der Tafel I. von Tralles leicht die entsprechenden Volumsprocente ableiten.

Grade *Cartier's*	Dichtigkeit	Grade *Cartier's*	Dichtigkeit	Grade *Cartier's*	Dichtigkeit
		21	0,922	33	0,851
10	1,000	22	0,916	34	0,845
11	0,992	23	0,909	35	0,840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,891	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794

Alkornin. Ein nach Bilz in der Alkornok-Rinde (*Alchornea latifolia*), besonders in deren Splint, vorkommender eigenthümlicher, zwischen Wachs und Harz stehender Stoff (*Brandes Archiv. XII.* 58.), den aber andere, die diese der China nahe kommende Rinde untersuchten — Trommsdorff (dessen Journ. XXV. St. I. S. 38.), Rein (Gilb. Ann. Bd. L. S. 121.), Stoff (Trommsdorff's Journ. I. St. 2. S. 448), und Geiger — nicht gefunden haben. — Man soll es erhalten, wenn man die mit Wasser erschöpfte Rinde mit Alkohol auszieht, den Auszug mit Wasser versetzt und abdampft, und den Rückstand mit kaltem Aether auszieht. Aus dieser Lösung schiefst es in spiefsigen Kristallen an. Alkohol, Aether, Terpentinöl lösen es leicht; Aetzlauge, Ammoniakflüssigkeit, schwache Säuren aber nicht, und fette Oele erst in der Wärme. Es ist leichter als Wasser und ohne Reaction auf Probepapiere.

Allagit. Das so (auch Grün- und Braun-Manganerz) benannte, derbe Mineral scheint nichts als ein Gemenge von kohlensaurem und kieselsaurem Manganoxydul zu seyn; eben so der Rhodonit, der Photizit und das Hornmangan, die aufserdem noch Eisenoxyd und Thonerde (letzteres auch Kalk) enthalten. Alle kommen am Harz vor.

Allanit. Ein von Giesecke in Grönland entdecktes und nach dem Mineralogen Allan benanntes Fossil, ist identisch mit dem Cerin von der Bastnäs-Grube bei Riddarhyttan, hat ein specif. Gewicht von 4,001,

Digitized by Google

und gehört, seiner Kristallform nach, wie G. Rose gefunden, zum zwei- und eingliedrigen (hemiprismatischen) System. Es besteht aus

Nach	Ceroxydul	Eisenoxyd	Kalk	Kieselerde	Thonerde
1. *Thomson*	39,9	25,4	9,2	35,4	4,1
2. *Hisinger*	28,19	20,72	9,12	30,17	11,31
3. *Wollaston* . . .	19,8	32,0		34,0	9,0
4. *L. Gmelin* . . .	26,4	19,1	6,8	35,2	12,5

Nro. 1. stammte aus Grönland, Nro. 2. von Ryddarhyttan, Nro. 3. aus Mysore. Neuerdings hat Stromeyer in dem von Iglorsoit (Grönland) gefunden: Kieselerde 33,021, Thonerde 15,226, Ceroxydul 21,600, Eisenoxydul 15,101, Manganoxydul 0,404, Kalk 11,080, Wasser 3,000. Eine recht passende Formel hat man noch nicht aufstellen können.

Allantoin (Allantoissäure. — Amniossäure). Entdeckt von Vauquelin und Buniva.

Zusammensetzung:

			gefunden (J. L.)
5 At. Kohlenstoff	= 382,185	32,562	31,87
4 At. Stickstoff	= 354,072	30,167	29,51
6 At. Wasserstoff	= 37,438	3,191	3,89
4 At. Sauerstoff	= 400,000	34,080	34,73
	1173,695	100,000	100,000

Vergleicht man die Zusammensetzung des Allantoins mit der der Harnsäure ($C_5 N_4 H_4 O_3$), so scheinen beide mit einander in einer gewissen Beziehung zu stehen; denn fügt man der Formel der Harnsäure die Bestandtheile von 1 At. Wasser hinzu, so hat man genau die Formel des Allantoins. Der durch den Versuch erhaltene Wasserstoffgehalt entspricht übrigens genau 7 Atomen. Jedenfalls bedarf es in letzterer Hinsicht bestimmter Versuche, um diese Aehnlichkeit festzustellen.

Beim längeren Stehen der allantoischen Flüssigkeit, besonders wenn sie vorher durch Abdampfen concentrirt worden ist, setzen sich daraus gelblich gefärbte, sehr glänzende Kristalle von Allantoin ab, die man durch Auflösen in Weingeist und Behandlung mit gepulverter Holzkohle reinigen kann. Das kristallirte Allantoin bildet farblose, durchsichtige, sehr glänzende, vierseitige Säulen, welche geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben sind, und die bei 100° nichts an Gewicht verlieren. In kaltem Wasser ist diese Substanz sehr schwierig löslich (in 400), von kochendem bedarf sie 40 Th.; in Alkohol in der Wärme viel löslicher als in der Kälte. In alkalischen Flüssigkeiten ist das Allantoin leichter löslich als im Wasser, aus Kalilauge kristallisirt es, ohne dass die Kristalle Kali zurückbehalten. Vauquelin und Buniva, welche diese Substanz entdeckten, beschreiben sie als eine Säure mit sehr geringer Sättigungscapacität; sie nannten sie Amniossäure, weil sie glaubten, dass sie sie aus der amnischen Flüssigkeit erhalten hätten, was von Lassaigne berichtigt wurde.

Die Schwierigkeit, sich diese Substanz zu verschaffen, ist die Ursache, dass man über ihr sonstiges Verhalten und ihre wahre Natur sehr wenig weifs; ihre Zusammensetzung scheint mit der der Harnsäure in einiger Beziehung zu stehen, insofern das relative Atomverhältniss des Kohlenstoffs und Stickstoffs in beiden gleich ist.

C. G. Gmelin hat gefunden, dass das Allantoin durch Behandlung

Digitized by Google

mit Salpetersäure in einen andern, und zwar sauren, Körper verwandelt wird, der in langen Nadeln kristallisirt, leicht im Wasser löslich ist und Kalkwasser nicht fällt.

Durch trockne Destillation liefert das Allantoin, ohne zu schmelzen, unter andern stickstoffhaltigen Producten, eine Menge Blausäure und Cyanammonium.

Allantoische Flüssigkeit. Der Fötus der meisten Säugethiere ist von zwei Häuten umgeben, welche ihn, ohne mit einander zusammenzuhängen, sack- oder beutelartig einhüllen. Der Sack zwischen der äufseren Haut, der *Allantois*, und der andern, dem *Amnium*, steht durch einen Kanal mit der Harnblase des Fötus in Verbindung, und enthält eine Flüssigkeit, den Harn des Fötus, die unter dem Namen der allantoischen Flüssigkeit bekannt ist.

In der allantoischen Flüssigkeit der Kuh fanden Vauquelin und Buniva Allantoin, Eiweifs, phosphorsaure Salze, Kochsalz, milchsaures Alkali, Ammoniak. Alkohol löst aus der abgedampften Flüssigkeit Allantoin und eine gelbbraune Materie. Der wässerige Extract enthält einen braunen, extractartigen thierischen Stoff, der von Gallustinctur braun gefällt wird, sodann schwefel- und phosphorsaures Natron, Kalk und Magnesia. Harnstoff ist, wie es scheint, in dieser Flüssigkeit nicht aufgesucht worden.

Alliage s. Legirung.

Allochroit. Auch Aplom, Grossular, eine grüne Abart des Granats. Siehe Granat.

Allophan. Ein derbes, traubig, nierenförmig oder tropfsteinartig vorkommendes Mineral von verschiedener Färbung und Durchscheinheit (daher sein Name, von ἄλλος und φαίνομαι). Es findet sich im Thüringerwald (Gräfenthal) und Erzgebirge. In dem von ersterer Art fand Stromeyer: Thonerde 32,202, Kieselerde 21,922, Kalk 0,730, schwefelsauren Kalk 0,517, kohlensaures Kupferoxyd 3,058, Eisenoxydhydrat 0,270, Wasser 41,301. Die wesentliche Mischung scheint ein kieselsaures Thonerdehydrat zu seyn. Bunsen hat auch einen Allophan untersucht (aus einem Braunkohlenlager bei Bonn herstammend), der, aufser einer geringen Einmengung von kohlensaurem Kalk und Talk, nur aus Wasser (42,62), Thonerde (32,18), Eisenoxyd (2,90) und Kieselerde (22,30) bestand.

Alm s. Alben.

Almandin. Der schönrothe, ganz durchsichtige Granat, der edle Granat. Siehe Granat.

Aloe. Unter dem Namen Aloe kommt im Handel als sehr geschätztes Arzneimittel der eingedickte Saft einiger Pflanzen aus der Familie der Asphodeleen (R. Br.) vor, deren Vaterland Afrika (das Vorgebirge der guten Hoffnung, die Insel Sokotora) ist. Man unterscheidet sokotrinische Aloe, Leberaloe und Rossaloe; letztere wird als Arzneimittel verworfen.

Bei Behandlung der Aloe mit Wasser hinterlässt sie 26 bis 42 pCt. Rückstand (sog. Aloeharz). Die Auflösung ist braungelb, wird durch essigsaures Bleioxyd stark in gelben Flocken gefällt, und trübt sich, wenn Glaubersalz bis zur Sättigung darin gelöst wird. Der kalte wässerige Auszug, bis zur Trockne abgedampft, hinterlässt nach dem Erkalten

Digitized by Google

eine braunrothe Masse von glänzendem, muschligem Bruch, das sogenannte *Extractum aloes aquosum*, das sich im Wasser und Weingeist leicht löst, und gepulvert, wie die Aloe, safranartig riecht und ein gelbes Pulver giebt.

Der Hauptbestandtheil der Aloe ist ein eigenthümliches Bitter (Aloebitter) und eine Art Extractivstoff von brauner Farbe; beide sind in dem wässerigen Auszug enthalten, aber die gröfste Menge des letzteren bleibt, seiner Schwerlöslichkeit wegen, bei Behandlung der Aloe mit Wasser neben vegetabilischem Eiweifsstoff zurück.

Aloebitter (Aloin). Der wässerige Auszug der Aloe lässt sich durch Kochen mit Bleioxyd von dem beigemischten Extractivstoff, mit dem es eine im Wasser unlösliche Verbindung eingeht, leicht befreien. Wenn bei dieser Behandlung die Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd nicht mehr getrübt wird, dampft man sie nach dem Filtriren bis zum Trocknen ab. Ein möglicher Bleigehalt muss mit Schwefelwasserstoffsäure vorher entfernt werden.

Das reine Aloebitter ist gelb, durchsichtig, glänzend, hart, wie Gummi, sehr bitter, in Alkohol und Aether unlöslich, leichtlöslich in Weingeist und Wasser, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, wird von kaltem Vitriolöl ohne bemerkbare Veränderung aufgenommen, entwickelt, mit Kali geschmolzen, Ammoniak, und liefert mit Salpetersäure künstliches Aloebitter.

Aloebitter, künstliches; Aloesäure. Wenn man 1 Th. Sokotrin- oder Leberaloe in 8 Th. Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht auflöst und erwärmt, so geht eine heftige Zersetzung unter Entwicklung salpetriger Säure vor sich; die abgedampfte Flüssigkeit giebt, mit Wasser vermischt oder nach dem Erkalten, einen dunkelgelben harzähnlichen Niederschlag, welcher bei dem Auswaschen roth, und nach dem Trocknen safrangelb wird. Diese Materie, welche von Scheele und Braconnot zuerst beschrieben wurde, löst sich in kochendem Wasser mit prächtiger Purpurfarbe auf, welche durch Zusatz von Salpetersäure in gelb übergeht. Durch Alkalien wird die rothe Farbe wieder hergestellt. Seide nimmt in der wässerigen Lösung eine etwas bräunliche Purpurfarbe an, Wolle wird darin dauerhaft schwarz gefärbt. Alkalien lösen diese Materie mit dunkel purpurrother Farbe auf; diese Verbindungen verpuffen in der Hitze. Das künstliche Aloebitter selbst wird beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung zerlegt; es enthält salpetrige Säure oder Salpetersäure neben Kohlenstickstoffsäure, und eine eigenthümliche, nicht saure, harzartige, rothe Materie. Kocht man Aloe mit Salpetersäure von 1,430 specif. Gewicht unter beständiger Erneuerung der Säure, bis sich keine Dämpfe mehr von salpetriger Säure entwickeln, so erhält man durch Abdampfen der Flüssigkeit eine Menge Kristalle von Kohlenstickstoffsäure.

Aloeharz. Nach Behandlung der Aloe mit heifsem Wasser bleibt eine gelbbraune, in der Wärme weiche und zähe Masse zurück, welche an der Luft hart und leicht zerbrechlich wird; sie ist in kochendem Wasser wenig, in Alkalien, im Alkohol und Aether leicht mit gelber Farbe löslich; die weingeistige Auflösung wird unvollständig durch Wasser gefällt.

Nach Braconnot ist diese Substanz, welche mit Harz viele Aehn-

Digitized by Google

lichkeit besitzt, eine Verbindung von Aloebitter mit einem besonderen braunen Extractivstoff, den er *principe puce* nennt. Um ihn rein zu haben, löst man Aloe in sehr verdünntem, wässerigen Ammoniak, worauf beim Neutralisiren mit Essigsäure ein starker Niederschlag erhalten wird, den man mit Wasser auswäscht. Diese Substanz bleibt als unlösliche Verbindung mit Bleioxyd zurück, wenn man den wässerigen Aloeauszug mit Bleioxyd kocht. Durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, welche das Bleioxyd entzieht, erhält man sie rein. Dies *principe puce* ist ein flohfarbnes, geruch- und geschmackloses Pulver, das sich in geringer Menge und mit brauner Farbe im Wasser, leicht in Alkalien und Weingeist löst. Die weingeistige Auflösung wird durch Wasser, und die wässerige durch Eisenvitriol und essigsaures Bleioxyd gefällt; es löst sich nicht in Terpentinöl.

Aloin s. Aloebitter.

Alquifoux (Glasurerz). Ein Hüttenproduct, hauptsächlich bestehend aus Schwefelblei, dem kohlensaures Blei und Sand beigemengt ist. In einem vom Bleiberg (Baden) fand Berthier: Schwefelblei 56,6, kohlensaures Blei 19,0, Schwefelkies 0,8, Blende 1,2, Sand (Thon) 20,1, kohlensauren Kalk 1,0. Diese Verhältnisse sind indess, selbst bei den Produkten von einem Orte, sehr verschieden. Den deutschen Namen Glasurerz (*Alquifoux* ist der französische) hat das Product wegen seiner Anwendung zur gemeinen Töpferglasur.

Althäin s. Asparagin.

Althionsäure. Ein für die Weinschwefelsäure vorgeschlagener Name, zur Zeit als man sie noch für eine Verbindung von Alkohol und Schwefelsäure hielt. S. Aetherschwefelsäure.

Aluchi- (*Alouchi*-) Harz. Kommt aus Madagaskar, nach Valmont de Bomare von einem Baume, dort Timpi genannt, nach Anderen von der *Wintera aromatica*. Es ist zerreiblich, aufsen weifslich, innen schwärzlich, marmorirt aussehend, von stark aromatischem, pfefferartigen, bittern Geschmack. In demselben fand Bonastre (*J. d. Pharm. Bd. X. S.* 1.) ein im kalten Weingeist leicht lösliches Harz (68,182), ein darin schwer lösliches (20,455), ein unangenehm riechendes ätherisches Oel (1,578), eine freie Säure (0,189), ein Ammoniaksalz (0,379), bittern Extractivstoff (1,136), Unreinigkeiten, namentlich Kalk (4,167), abgerechnet 3,914 Verlust. — Das schwerlösliche Harz scheint ein eigenthümliches zu seyn. Man gewinnt es, wenn man das ganze Harz, nachdem es mit kaltem Weingeist ausgezogen ist, mit Weingeist auskocht, die Lösung noch siedend filtrirt und erkalten lässt. Es scheidet sich dann in Flocken aus. Noch mehr davon erhält man durch Abdampfen des weingeistigen Absuds. Bei vorsichtiger Erhitzung schmilzt es und verdampft mit Harzgeruch, ohne dass der Rückstand sich schwärzt; stärker erhitzt, sublimirt es in Blättchen. Es löst sich leicht in Aether, nicht aber in Natronlauge, das ihm blofs noch etwa anhängendes leichtlösliches Harz entzieht.

Aludel (Sublimirtopf). Die Aludel sind birnförmige Thongefäfse, versehen mit zwei diametral gegenüberstehenden kurzen Hälsen, einem weiteren und einem engeren, im Ganzen den Vorstöfsen ähnlich. Sie

Digitized by Google

schreiben sich von den Arabern her und sind gegenwärtig nur noch bei der Quecksilbergewinnung üblich (und auch hiebei nur noch in Almaden). Man reiht dazu eine grofse Zahl derselben an einander (indem man den engern Hals des einen in den weiten des andern steckt) zu sogenannten Aludelschnüren, legt mehre solcher Reihen auf eine muldenförmige Fläche (Aludelplan), und verknüpft sie an ihren Enden mit einem Schachtofen, in welchem Zinnober mit Kalk erhitzt wird. Das verdampfende Quecksilber verdichtet sich nun in den Aludeln und fliefst in den tiefer liegenden zusammen, aus denen es nun von Zeit zu Zeit abgenommen wird. Es geht indess dabei immer beträchtlich viel Quecksilber verloren, und daher hat man in Idria die Aludel längst durch Condensationskammern ersetzt. Ehemals brauchte man die Aludel auch in den Laboratorien zu Sublimationen; man thürmte dabei mehre auf einander, und verschlofs die obere Oeffnung der letzteren ganz oder theilweis.

Aluminit (Halle'sche Thonerde, fälschlich auch reine Thonerde genannt). Ein zuerst im Garten des Pädagogiums zu Halle gefundenes und so lange für ein Kunstprodukt gehaltenes Mineral, bis man es auch in Amerika (New-Haven) entdeckte. Es ist weifs und eckig, hat ein specifisches Gewicht von 1,66 bis 1,7 und ist drittelschwefelsaure Thonerde mit Wasser $= Al_2O_3 . SO_3 + 9H_2O$.

Aluminium (Alumium). Radikal der Thonerde. Der Name ist von *Alumen*, Alaun, abgeleitet. Die Entdeckung dieses Metalls fällt mit der der Alkali- und Erdmetalle von Davy zusammen, obwohl ihm dessen Abscheidung aus der Thonerde, seiner Sauerstoffverbindung, nicht gelang. Die Eigenschaften, welche es charakterisiren, wären vielleicht jetzt noch nicht bekannt, wenn nicht Oersted den glücklichen Gedanken gehabt hätte, das von ihm entdeckte Aluminiumchlorid zu seiner Darstellung in Anwendung zu bringen. Mit wirklichem Erfolg gelang die Abscheidung dieses Metalls zuerst Wöhler, und es muss hier erwähnt werden, dass dieses Verfahren den Weg zur Darstellung aller anderen Erdmetalle gebahnt hat.

Das Aluminiumchlorid wird mit gereinigtem Kalium oder Natrium erwärmt, unter einer sehr heftigen Feuerentwickelung wird das Aluminium abgeschieden, und es entsteht eine Verbindung von Kaliumchlorür (Chlorkalium) mit Aluminiumchlorid, mit welcher das reducirte Metall umgeben ist. Um diese Reduction bequem und ohne Verlust ausführen zu können, ist es am zweckmäfsigsten, wenn man das Kalium in gasförmigem Aluminiumchlorid erhitzt, in welchem Falle das letztere ohne Explosion zerlegt wird. Zu diesem Zwecke bringt man an das verschlossene Ende *a* einer 4 bis 5 Linien weiten, dünnen Glasröhre, welche wie Taf. I., Fig. 20 gebogen ist, eine gewisse Portion Aluminiumchlorid, an die Stelle *b* zwei bis drei erbsengrofse Kugeln Kalium; man erhitzt letzteres bis zum Schmelzen, und lässt das Aluminiumchlorid langsam darüberstreichen. Sobald die Feuererscheinung vorüber ist, schiebt man vermittelst einer engeren Glasröhre aufs neue einige Stücke Kalium in die weitere, und fährt damit fort, bis alles Aluminiumchlorid verschwunden ist. Man kann auch gleich von Anfang an eine Reihe von Kaliumstücken in einiger Entfernung von einander in der weiten Röhre vertheilen; die Entzündung der zweiten Kugel fängt nicht eher an, als bis die Feuererscheinung bei der ersteren vorüber ist. Die

Digitized by Google

Wände der Glasröhre dürfen nicht dicker seyn, als wie die der gewöhnlichen Proberöhrchen.

Wöhler stellte die Reduction in einem kleinen Porzellantiegel an, der etwa eine halbe Unze Wasser fasst. Auf den Boden desselben wird das Kalium gebracht und mit doppelt so viel, dem Volumen nach, Aluminiumchlorid bedeckt; der Tiegel wird mit seinem Deckel verschlossen, und letzterer noch besonders mit Draht befestigt. Nach gelinder Erwärmung geht die Reduction mit Explosion und einer solchen Wärmeentwicklung vor sich, dass der Tiegel glühend wird. Es muss so viel Aluminiumchlorid vorhanden seyn, dass man im Moment der Reduction davon entweichen sieht.

Nach der letzteren Methode erleidet man stets durch die plötzliche Verflüchtigung einer grofsen Menge Aluminiumchlorids einen beträchtlichen Verlust an Alumium, und im Fall man Platintiegel dazu nimmt, findet man ihn meistens nach der Reduction ganz leer.

Die erkaltete Masse bringt man mit der Röhre oder dem Tiegel in ein Gefäfs mit Wasser, die Verbindung von Aluminiumchlorid mit Chlorkalium löst sich auf, und man sieht das Aluminium als graues Pulver zur Boden fallen. Zuweilen, besonders wenn bei der Reduction etwas Kalium im Ueberschuss vorhanden war, sieht man in der Flüssigkeit eine zinnweifse, metallisch glänzende Masse herumschwimmen, welche die gröfste Aehnlichkeit mit Ammoniumamalgam besitzt. Gewöhnlich entwickelt sich bei dem Uebergiefsen der Masse mit Wasser eine kleine Quantität übelriechendes Wasserstoffgas.

Man wäscht das graue Pulver mit kaltem Wasser, zuletzt mit Weingeist aus, und trocknet es bei gewöhnlicher Temperatur. Während das feuchte Aluminium an der Luft trocken wird, verliert es durch Oxydation der Oberfläche viel von seinem metallischen Ansehen; diesem wird durch den Weingeist vorgebeugt.

Auf diese Weise hat das Aluminium das Ansehen von Platin, so wie es nach schwachem Glühen des Platinsalmiaks erhalten wird. Unter dem Polirstahl nimmt es Metallglanz an; bei der Temperatur, in welcher Roheisen schmilzt, erleidet es keine Veränderung; in dem porösen, pulverförmigen Zustande, welchen es besitzt, leitet es die Elektricität nicht.

Beim Glühen des Aluminiums an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrennt es mit grofser Lebhaftigkeit zu dem einzigen Oxyd, was dieses Metall bildet, zu Thonerde. Im Chlorgase entzündet es sich ebenfalls, und verbrennt zu Chlorid. Jod lässt sich direct nicht damit verbinden. Bei einem Versuch, in welchem Wöhler Joddampf über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle in der Absicht, um die Jodverbindung darzustellen, leiten wollte, entstand eine Explosion, welche die Zertrümmerung des Apparates zur Folge hatte; es verbindet sich mit Arsenik, Phosphor, Selen, Schwefel und Tellur. Diese Verbindungen sind grau, nehmen unter dem Polirstahl Metallglanz an, und zerlegen sich mit Wasser in Thonerde und in die entsprechenden Wasserstoffverbindungen (Wöhler).

Direct lässt es sich mit Metallen nicht vereinigen, aber bei Reduction von Metallen, hauptsächlich von Eisen mit Kohle, bei Gegenwart von Thonerde, entstehen Legirungen mit Aluminium (s. Stahl).

Im luftfreien Wasser oxydirt sich das Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur nicht, aber beim Kochen wird das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas, wiewohl sehr langsam, zerlegt.

Digitized by Google

Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure greifen das Metall bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, in der Wärme hingegen leicht, unter Zerlegung der Säure.

In verdünnten Säuren löst es sich rasch, unter Entwicklung von Wasserstoffgas, auf.

In Auflösungen von ätzenden Alkalien, auch wenn sie sehr verdünnt sind, löst sich das Metall unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; selbst in Ammoniak ist das neugebildete Oxyd unter diesen Umständen in beträchtlicher Menge löslich. Bei der Reduction des Aluminiums muss ein grofser Ueberschuss von Kalium vermieden werden, damit das abgeschiedene Aluminium durch die Einwirkung des bei dem Uebergiefsen der Masse mit Wasser entstehenden Kali's nicht wieder aufgelöst wird. Nach dem ersteren Verfahren kann sich dies nie ereignen.

Aluminium-Bromid. Darstellung und Eigenschaften wie die des folgenden Chlorids (d'Arcet d. jüng.).

Aluminium-Chlorid (Chloraluminium). Entdeckt von Oersted*).

Formel: $Al_2 Cl_6$

Zusammensetzung:

2 At. Aluminium	=	342,334	20,49
6 At. Chlor	=	1327,950	79,50
		1670,284	100,00

mit Kristallwasser:

Formel: $Al_2 Cl_6 + 12$ aq.

1 At. Aluminiumchlorid	=	1670,284	55,306
12 At. Wasser	=	1349,755	44,694
		3020,039	100,000

Zur Darstellung des wasserfreien Aluminiumchlorids erhitzt man ein trocknes Gemenge von Thonerde mit Kohle in einem Strome von trocknem Chlorgas; auf der einen Seite entsteht flüchtiges Aluminiumchlorid, auf der andern Kohlenoxydgas. Wöhler schlägt, um sich die Thonerde zu dieser Operation zu verschaffen, eisenfreien Alaun in der Wärme mit überschüssigem kohlensauren Kali nieder. Der Niederschlag, eine Verbindung von Thonerdehydrat mit kohlensaurem Kali, wird aufs sorgfältigste ausgewaschen, noch feucht mit Zucker, Stärke oder Kienrufs gemengt, getrocknet und geglüht. Man hat darauf zu achten, dass dem Thonerdehydrat kein basisch schwefelsaures Thonerdesalz beigemischt, und dass überhaupt alles schwefelsaure Kali vollkommen entfernt ist; im entgegengesetzten Falle ist eine Beimischung von Chlorschwefel unvermeidlich.

Am bequemsten und mit Vermeidung des langwierigen Auswaschens des Thonerdeniederschlags verfährt man, wenn man eisenfreien Alaun mit etwas überschüssigem Chlorbaryum fällt, den entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz abdampft, Zucker oder Stärke (im Verhältniss von 5 Th. Alaun 1 Th.) darunter mischt, bis zur völligen Trockne einkocht und die Masse glüht. Da man

*) Das Verfahren zur Darstellung dieses und ähnlicher Chloride ist von Gay-Lussac und Thénard (Recherches ph. chim. T. II. p. 143) angedeutet worden.

Digitized by Google

sich das Chlorbaryum eben so wohlfeil verschafft, wie das kohlensaure Kali, so ist diese Methode zugleich die vortheilhafteste.

Das wohlausgeglühte Gemenge von Thonerde, Kohle, und in dem letzteren Falle von etwas Kaliumchlorid und Baryumchlorid, bringt man in eine 2 bis 2½ Fuſs lange, 5 bis 6 Linien weite Glasröhre, welche an dem einen Ende mit einem Apparate verbunden wird, aus dem sich trocknes Chlorgas entwickelt; die andere Oeffnung der weiten Röhre wird ohne Zwischenröhre in den Hals eines kleinen Ballons, vermittelst eines ausgefeilten Korks, eingepasst. Der Ballon besitzt noch eine zweite Oeffnung, durch welche dem Kohlenoxydgas und überschüssigen Chlorgas Ausgang verschafft wird.

Um den Gang der Entwicklung des Chlorgases während des ganzen Verlaufs der Operation beurtheilen zu können, ist es sehr zweckmäſsig, wenn man das Chlorgas, um es auszutrocknen, durch eine kleine dreihalsige Flasche leitet, die halb mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt ist; man kann natürlich dazu auch eine lange, mit geschmolzenem Chlorcalcium angefüllte Röhre anwenden. Man umgiebt die Röhre mit glühenden Kohlen und sucht eine schwache Glühhitze beständig zu unterhalten.

Das Aluminiumchlorid sammelt sich an dem kälteren Ende der Röhre in klaren, dunkelgelben Tropfen, die nach und nach fest und kristallinisch werden; in dem Ballon findet man es stets nur als kristallinisches Pulver. Man hat darauf zu achten, dass sich die weite Röhre durch Anhäufung von Aluminiumchlorid nicht verstopft.

Das Aluminiumchlorid ist gelb, in gröfseren Massen durchscheinend, kristallinisch, im Bruche blätterig und von Wachsglanz; es raucht schwach an der Luft, verbreitet erstickende Dämpfe, zieht die Feuchtigkeit aus der Luft mit Begierde an, und zerflieſst zu einer klaren Flüssigkeit. Im Wasser löst es sich mit heftiger Wärmeentwicklung ohne Rückstand auf. Wenn die Präcipitation der zu seiner Darstellung verwendeten Thonerde und das Auswaschen nicht mit Vorsicht vorgenommen wird, so dass der Einmischung von schwefelsaurem Kali oder eines basisch schwefelsauren Thonerdesalzes nicht vorgebeugt wurde, so enthält das Aluminiumchlorid eine gewisse Portion Chlorschwefel; die Auflösung im Wasser ist in diesem Falle trübe.

Es ist bei jeder Temperatur flüchtig, und sublimirt, ohne zu schmelzen. Nur wenn gröfsere Massen plötzlich stark erhitzt werden, schmilzt es und kommt sogleich darauf ins Kochen; die Temperatur, bei welcher sich die Dämpfe in diesem Falle verdichten, liegt zwischen 180 — 185°. In Aether und Alkohol löst sich das Aluminiumchlorid leicht in Menge und mit starker Erhitzung. Im Steinöl kann es unverändert aufbewahrt werden; beim Erhitzen schmilzt es darin zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, in welcher sich Kalium nicht verändert. Leitet man die Dämpfe von Aluminiumchlorid über glühendes Kaliumchlorid (Chlorkalium), so werden sie mit Begierde eingesogen; es entsteht eine Verbindung, die bei gewöhnlicher Rothglühhitze nicht aufgehoben wird.

Das Aluminiumchlorid verbindet sich mit Ammoniak, mit Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoffsäure.

Wenn man Aluminiumchlorid im Wasser auflöst, und die Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur in einer Glocke über Schwefelsäure verdampfen lässt, so kristallisirt diese Verbindung in sechsseitigen Prismen mit rhomboëdrischen Endflächen; sie zerflieſsen an feuchter Luft

Digitized by Google

sehr schnell, und beim Glühen wird diese Verbindung zerlegt; es entwickelt sich alles Chlor als Salzsäure, und es bleibt reine Thonerde. Es ist bemerkenswerth, dass die Kristalle trotz ihres grofsen Wassergehalts nicht schmelzen, so dass die Thonerde die Form der Kristalle beibehält. (Bonsdorf.) Eine Auflösung von Thonerdehydrat in Chlorwasserstoffsäure verhält sich genau wie eine Auflösung von Chloraluminium in Wasser.

Aluminiumchlorid-Ammoniak. Ammoniakgas wird von Aluminiumchlorid mit Wärmeentwickelung absorbirt; die Verbindung ist gelb, pulverig und schmilzt unter Verlust von Ammoniak; es kann ohne Zersetzung des Chlorids sublimirt werden. H. Rose erhielt drei Verbindungen, deren Ammoniakgehalt von 25,7 bis 13 pCt. abwich. Die letztere Verbindung löst sich ohne Fällung von Thonerde im Wasser, und, wie es demnach scheint, ohne Zersetzung (H. Rose).

Aluminiumchlorid-Phosphorwasserstoff. Darstellung wie die vorhergehende Verbindung. Es ist ein gelbes, nicht zusammenhängendes Pulver, zerlegt sich mit Wasser unter Aufbrausen und Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas, welches sich zuweilen von selbst entzündet; der Gehalt von letzterem wechselt zwischen 3,67 bis 8,71 pCt. (H. Rose).

Aluminiumchlorid-Schwefelwasserstoff. Lässt sich, nach Wöhler, leicht darstellen, wenn man Aluminiumchlorid in trocknem Schwefelwasserstoffgas sublimirt. Die Verbindung stellt kleine, weifse, blättrige, durchsichtige, perlmutterglänzende Kristalle dar; sie ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an, und zerfliefsen unter Entbindung von Schwefelwasserstoff. (Wöhler.)

Alunit s. Alaunstein.

Amalgam (Quickbrei). Die Verbindung oder Legirung des Quecksilbers mit irgend einem anderen Metalle. Direct oder indirect scheinen sich alle Metalle, so weit man sie untersucht hat, mit dem Quecksilber vereinigen zu lassen, nur eins leichter als das andere, und diese Verbindungen, so weit man sie kennt, tragen immer den Charakter der Metallität. Daher wird denn auch allgemein die Amalgamationsfähigkeit, wenn sie bei einem Körper anzutreffen ist, als ein entscheidender Beweis für die Metallität desselben angesehen. Mit aus diesem Grunde hat man das Selen, welches in so vielen anderen Rücksichten dem Schwefel beizugesellen ist, zu den Metallen gezählt, weil es mit dem Quecksilber eine zinnweifse Verbindung eingeht.

Wie man die Amalgame für gewöhnlich darzustellen pflegt, sind sie indess keine ächt chemische Verbindungen, sondern Lösungen dieser in überschüssigem Quecksilber oder blofse Mengungen mit demselben. Dass die flüssigen Amalgame häufig keine wahrhaften Lösungen sind, geht unter andern aus dem Umstande hervor, dass einige derselben, wenn man sie durch Leder oder dicke Leinewand drückt, eine Verbindung des Metalls mit Quecksilber in festem Verhältnisse, also eine chemische Verbindung beider, zurücklassen, während das durchgehende Quecksilber nur wenig von dem Metalle mit fortführt. Diese höchst merkwürdige Eigenschaft findet sich unter andern bei den Amalgamen des Goldes und des Silbers. Dergleichen flüssige Amalgame sind also gleichsam trübe

Digitized by Google

Lösungen, in welchen die eigentliche Verbindung nur suspendirt. Man könnte demnach erwarten, dass, wenn man das flüssige Amalgam in hoher Säule ruhig stehen liefse, sich diese Verbindung mit der Zeit absetzen würde, wenigstens im Fall sie specifisch schwerer wäre, als das Quecksilber. Andere Amalgame mögen indess auch wahre Lösungen der eigentlichen Quecksilberlegirung in überschüssigem Quecksilber seyn, und die körnige Beschaffenheit, welche einige derselben mit der Zeit annehmen sollen (vielleicht nach erfolgter Temperaturerniedrigung), hat wahrscheinlich ihren Grund in dem Kristallisiren der Legirung aus dem überschüssigen Quecksilber.

Die Amalgame sind in dieser und anderen Rücksichten, namentlich in Bezug auf die dabei vorkommenden Dichtigkeitsänderungen, Bestandtheilsverhältnisse u. s w. bei weitem noch nicht so untersucht, als sie es verdienen. Viele Metalle sind hinsichtlich ihrer Verbindungsfähigkeit mit Quecksilber noch gar nicht geprüft, und über andere hat man nur unsichere und unvollständige Angaben.

Die Belege dazu liefert folgende alphabetische Aufstellung dessen, was wir über die Amalgame der einzelnen Metalle wissen.

Aluminium — nicht untersucht.

Antimon vereinigt sich in der Kälte nicht mit Quecksilber, wohl aber, wenn man es im geschmolzenen Zustande mit dem dreifachen Gewichte erhitzten Quecksilbers mischt. Das Amalgam ist weich, zinnfarben, körnig — und soll sich in kurzer Zeit von selbst zersetzen.

Arsen gepulvert und unter Umrühren mit Quecksilber erhitzt, liefert, nach Bergmann, ein Amalgam von 1 Th. Arsen und 5 Th. Quecksilber.

Barium. H. Davy erhielt das Amalgam desselben, indem er Barythydrat oder kohlensauren Baryt mit Wasser zu einer Schale formte, ein Quecksilberkügelchen hineinbrachte, und in dieses den negativen Platindraht einer starken Volta'schen Säule steckte, während er die Barytschale, auf eine Platinplatte gesetzt, mit dem positiven Pol verband. Es ist sehr wenig flüssig, überzieht sich an der Luft mit einer grauen Haut, und wird von reinem Wasser langsam, schneller von schwefelsäurehaltigem Wasser zersetzt. Nach Böttger bekommt man Bariumamalgam leicht, wenn man Natriumamalgam, welches 1 Procent Natrium enthält, mit concentrirter Chlorbariumlösung übergiefst. Es nimmt einen um die Hälfte gröfseren Raum ein, als das Natriumamalgam, ist fest, doch leicht zu einem dünnen Brei zu zerdrücken, wobei man, wenn es mit den Fingern geschieht, Körnchen in der Masse fühlt. Es darf nicht länger als 10 Minuten in der Flüssigkeit verbleiben, weil es sich sonst gänzlich zersetzen würde. Man hat es daher schnell herauszunehmen, mit Fliefspapier zu trocknen und in Steinöl aufzubewahren. An der Luft geht es in einiger Zeit in Quecksilber und weifsen kohlensauren Baryt über.

Beryllium — nicht untersucht.

Blei. Durch Zusammenreiben von Bleifeilicht mit Quecksilber, oder besser durch Einschüttung von geschmolzenem Blei in erwärmtes Quecksilber, darzustellen. Lässt man das durch Erwärmung bereitete Amalgam langsam erkalten, so kristallirt es, und diese Kristalle enthalten, nach älteren Dijoner Chemikern, anderthalb Theile Quecksilber auf ein Theil Blei. Das nicht kristallisirte ist dünnflüssiger, je mehr Quecksilber es enthält. Dieses flüssige Amalgam lässt sich durch eine Gemshaut drücken, ohne dass, wie es scheint, ein festes zurückbleibt. Das Blei-

Digitized by Google

amalgam, frisch bereitet, ist weifs und glänzend; an der Luft läuft es an; mit derselben geschüttelt, giebt es ein graues Pulver, nach Berzelius, ein Gemeng von sehr wenig Bleisuboxyd mit vielem nicht oxydirtem Amalgam. Dasselbe Pulver bildet sich, nach Lucas, wenn man auch nur 1 Gran Blei in 12 bis 16 Pfund Quecksilber auflöst. Mit Wasser gerieben, giebt das Amalgam ebenfalls ein schwarzes Pulver. Durch Zusatz von Wismuth wird das Bleiamalgam ausnehmend dünnflüssig. Blei und Quecksilber ziehen sich bei ihrer Verbindung immer zusammen, wie dies aus folgenden von Kupffer erhaltenen Resultaten hervorgeht.

Bei 17° C.	Specif. Gewicht beobachtet	Specif. Gewicht berechnet	Verhältniss beider
1 Vol. Blei und 4 Vol. Quecksilber	13,1581	13,1116	1,00355
1 - - - 3 - -	13,0397	13,0003	1,00303
1 - - - 2 - -	12,8648	12,8147	1,00392

Das berechnete spec. Gewicht ist das, was die Legirung haben würde, wenn keine Volumsänderung stattfände. Man sieht es immer kleiner als das beobachtete, und zwar relativ am kleinsten bei der Legirung aus 1 Vol. Blei und 3 Vol. Quecksilber. Bei diesen Versuchen hat Kupffer zugleich gefunden, dass die Ausdehnbarkeit durch Wärme bei diesen Amalgamen kleiner ist, als sie seyn würde, wenn die Ausdehnbarkeit der beiden Metalle ungeändert geblieben wäre.

Cadmium verbindet sich, nach Stromeyer, schon in der Kälte mit Quecksilber. Das Amalgam ist silberweifs, körnig, hart und brüchig, specifisch schwerer als Quecksilber, schmilzt bei 75° C. und kristallisirt in Octaëdern. Völlig gesättigt mit Cadmium, enthält es von diesem 78,26 Procent oder 2 Atome und 21,74 Procent oder 1 Atom Cadmium.

Calcium. Sein Amalgam ist wie das des Bariums darzustellen. Es ist flüssig, überzieht sich an der Luft mit einer schwarzen Haut (Kalk und Quecksilberoxydul), und zersetzt sich in Wasser, dabei Quecksilber, Kalkwasser und Wasserstoffgas liefernd. Amalgamirt Eisen nicht.

Cerium — nicht untersucht.

Chrom — nicht untersucht.

Eisen amalgamirt sich direct auf keine Weise mit dem Quecksilber *). Nur mit Hülfe eines dritten Metalls scheint sich ein Eisenamalgen erhalten zu lassen; allein es ist wohl noch nicht erwiesen, ob eins ganz frei von diesem dritten Metall dargestellt werden könne. Blankes Eisen, in Kaliumamalgam getaucht, überzieht sich auf der Oberfläche mit dem Amalgam, und dieses bleibt so lange hängen, als es noch Kalium enthält. So wie man aber das Eisen in Wasser taucht, wird das Kalium fortgeführt, das Quecksilber lässt vom Eisen ab, und dessen Oberfläche ist so polirt wie vorhin. Ein Amalgam von Zinn und Eisen erhält man, wenn man verzinntes Eisen mit siedendem Quecksilber digerirt, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleichförmig gemischt ist. Dies Amalgam ist silberweifs, zähe, beinahe geschmeidig, und wird vom Magnet angezogen. — Ein angeblich reines

*) Es ist bemerkenswerth, dass Eisen, Nickel und Kobalt, die drei für den gewöhnlichen Magnetismus empfänglichen Metalle, sich nicht direct mit dem Quecksilber verbinden lassen, wiewohl sonst schwerlich zwischen der Magnetisirbarkeit und Amalgamirbarkeit ein unmittelbarer Zusammenhang stattfindet. Nach Faraday ist übrigens reines Kobalt nicht magnetisirbar.

Digitized by Google

Eisenamalgam soll man, nach Arthur Aikins, erhalten, wenn man Zinkamalgam mit Eisenfeilicht reibt, und zur Ausziehung des Zinks mehrmals mit einer Lösung von Eisenchlorid digerirt, dann die Masse in einen Tiegel stampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis dieser verkohlt ist. Das Amalgam soll hart wie Antimon seyn, nicht rosten und nicht auf den Magnet wirken. Aehnlich ist die Vorschrift von Vogel dem älteren: 1 Th. Zink mit 3 Th. Quecksilber zu amalgamiren und die Masse mit 6 Th. schwefelsauren Eisenoxyduls und Wasser zusammenzureiben. — Nach R. Böttger bekommt man das Eisenamalgam sehr einfach, wenn man Natriumamalgam, welches 1 Procent Natrium enthält, mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul übergiefst. Es bildet sich dabei, unter starker Wasserstoffgas-Entwicklung, als eine ziemlich dickflüssige Masse, welche zertheilt Kügelchen bildet, vom Magnete angezogen wird, und sich an der Luft mit einer dünnen, schwarzgrauen Oxydkruste überzieht, durch welche es vor fernerer Zersetzung geschützt wird. Bei der Destillation hinterlässt es pulverförmiges Eisen. An der Luft unter Umrühren erhitzt, giebt es durch Verbrennung des Eisens zu einer schönen Lichterscheinung Anlass. (Ob es wohl frei ist von Natrium?)

Gold verbindet sich äufserst leicht mit dem Quecksilber. So wie nur ein Tröpfchen des letzteren mit dem Golde in Berührung kommt, macht es darauf einen Fleck, welcher erst durch Glühhitze vertrieben werden kann. Um ein gleichförmiges Amalgam zu erhalten, braucht man nur Goldfeilicht oder Goldblättchen in der Kälte mit Quecksilber zusammenzureiben, und noch leichter erhält man dasselbe, wenn man das Gold, gekörnt oder als Blech, glühend in heifses Quecksilber taucht. Auch durch Fällung einer Goldchloridlösung mit überschüssigem Quecksilber bekommt man Goldamalgam. Das Quecksilber nimmt so viel Gold auf, dass es die Consistenz von Wachs bekommt; durch Erwärmung oder durch Kneten wird die Masse weicher. Je mehr Quecksilber andrerseits das Amalgam enthält, desto blässer und dünnflüssiger ist es. Drückt man ein solches dünnes Goldamalgam durch eine Gemshaut oder Sämisch-Leder, so geht merkwürdigerweise das meiste Quecksilber mit nur einem geringen Goldgehalt durch, und es bleibt eine teigige Masse zurück, die aus 2 Th. Gold und 1 Th. Quecksilber besteht. Dieses dickere Amalgam scheint demnach, wie schon vorhin erwähnt, in dem flüssigen Amalgam nur zu suspendiren. Vereint man 1 Th. Gold in der Wärme mit 6 Th. Quecksilber und lässt die Masse ruhig erkalten, so bekommt man, nach Bergmann, das Amalgam in dreiseitigen Kristallen oder vierseitigen Prismen. Beim Glühen eines Goldamalgams bleibt das Gold zurück, und zwar in dendritischer Form, wenn man das Quecksilber vorsichtig abdestillirt. — Ueber die Anwendung des Goldamalgams zum Vergolden siehe diesen Artikel.

Iridium — nicht untersucht.

Kalium verbindet sich schon in der Kälte mit Quecksilber und zwar unter Wärmeentwicklung. Schon das 1,5 Procent Kalium enthaltende Amalgam ist kristallinisch. Verbindet man 1 Th. Kalium mit 2 Volumtheilen oder 44 Gewichtstheilen Quecksilber, so erhält man, unter starker Erhitzung, ein, nach dem Erkalten, hartes silberweifses Amalgam Das weniger als 1 Procent Kalium enthaltende Amalgam ist in gewöhnlicher Temperatur flüssig und lässt bei Erhitzung in einer Wasserstoffgas-Atmosphäre Quecksilber fahren. An trockner Luft überzieht sich jedes

Digitized by Google

Kaliumamalgam mit einer graubraunen Kruste, bestehend aus Kaliumsuboxyd und Quecksilberoxydul. Von Wasser wird es mit Heftigkeit zersetzt, unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Kali, und Quecksilberoxyd oder Quecksilberoxydul, jenachdem es viel oder weniger Kalium enthielt. Das Kaliumamalgam amalgamirt, wenigstens auf seiner Oberfläche, andere Metalle, die für sich nicht, oder schwer, vom Quecksilber angegriffen werden, z. B. Eisen und Platin.

Kobalt verbindet sich nicht direct mit Quecksilber, und auf indirectem Wege hat man noch kein Kobaltamalgam darzustellen gesucht.

Kupfer giebt nur schwer ein Amalgam. Nach Berzelius erhält man ein solches, wenn man fein zertheiltes Kupfer, wie man es durch Fällung seiner Auflösung mit Zink oder durch Reduction seines Oxyds mit Wasserstoff bekommt, mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul übergiefst, dann mit seinem dreifachen Gewichte Quecksilber zusammenreibt, und zuletzt in einem Tiegel erhitzt. Es ist röthlichweifs. Andere Vorschriften zu seiner Darstellung sind: Man reibe Quecksilber mit Kochsalz und Grünspan zusammen, oder man reibe 4 Th. Quecksilber, 5 Th. Grünspan und 2 Th. Kochsalz mit etwas Essig in der Wärme zusammen.

Lithium verbindet sich nur schwierig mit Quecksilber am negativen Pol der Säule.

Magnesium. Sein Amalgam lässt sich mittelst der Volta'schen Säule wie das des Bariums darstellen. Nach Bussy amalgamirt sich das Magnesium erst in der Wärme direct mit Quecksilber, und eine kleine Menge desselben reicht hin, dem Quecksilber seine Dünnflüssigkeit zu rauben. Beim Schütteln in lufthaltigen Gefäfsen überzieht es sich mit einer Haut, ähnlich der beim Wismuthamalgam.

Mangan verbindet sich nicht direct mit Quecksilber.

Molybdän — nicht untersucht.

Natrium verbindet sich mit Quecksilber in gewöhnlicher Temperatur, unter starker Licht- und Wärmeentwicklung, zu einem zinnweifsen Amalgam. Das von 1 Th. Natrium und 130 Th. Quecksilber ist in gewöhnlicher Temperatur flüssig, das mit 86 Th. Quecksilber bildet dagegen schon körnige Kristalle. In seiner Zersetzung ist es dem Kaliumamalgam analog. Mittelst eines auf directem Wege dargestellten Natriumamalgams, welches 1 Procent Natrium enthielt, hat neuerlich Böttger (Schweigger's u. Erdmann's Journ. Bd. I. S. 302 u. Bd. III. S. 278) verschiedene Amalgame dargestellt, indem er dasselbe mit Lösungen der Chloride oder schwefelsauren Salze verschiedener Metalle übergiefst. Auf diesem Wege hat er dargestellt: Ammonium-, Barium-, Blei-, Cadmium-, Eisen-, Gold-, Platin-, Silber-, Strontium-, Wismuth-, Zink- und Zinnamalgame. Nicht glückte die Methode beim: Mangan, Kobalt, Antimon, Arsen, Magnium, Calcium und Aluminium. Es lassen sich demnach auf diese Weise keine Amalgame darstellen, die man nicht schon sonst gekannt hätte.

Nickel giebt direct kein Amalgam.

Osmium giebt nach Tennant bei Zersetzung der wässerigen Auflösung seines Bioxyds durch Quecksilber ein weiches Amalgam, welches bei Destillation das Quecksilber ganz verliert und das Osmium pulverförmig zurücklässt.

Palladium. Digerirt man eine Lösung desselben mit viel Quecksilber, so bekommt man ein weiches Amalgam; nimmt man aber die Lö-

Digitized by Google

sung in Ueberschuss, so fällt, nach Berzelius, ein schwarzes Pulver nieder, bestehend aus 46,7 Th. (1 At.) Quecksilber und 53,3 Th. (2 At.) Palladium. Aus diesem Amalgam lässt sich das Quecksilber nur durch langes Weifsglühen vollständig entfernen.

Platin. Im geschmiedeten Zustande wird es nicht vom Quecksilber angegriffen, selbst wenn man es damit siedet; es wird zwar dann auf der Oberfläche mit Quecksilber überzogen, aber man kann dieses abwischen, wie Wasser von Glas. Im schwammförmigen Zustande aber, wie es nach der Zersetzung seines Ammoniumdoppelsalzes zurückbleibt, amalgamirt es sich damit leicht in etwas erhöheter Temperatur, unter Wärmeentwicklung. Das Amalgam ist butterähnlich und zähe, wird aber allmälig härter; erst in starker Rothgluth verliert es sein Quecksilber ganz. Das Platin bleibt dabei schwammförmig zurück, wenn nicht Druck angewandt wird. Nach Böttcher bekommt man auch das Platinamalgam, wenn man Natriumamalgam, das 1 Procent Natrium enthält, mit einer Lösung von Platinsalmiak oder Chlorplatin digerirt. Die Bildung geschieht unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas. Auch das so bereitete Amalgam verliert sein Quecksilber durch Glühen nur schwierig. Ehe das Quecksilber ganz fortgegangen ist, hat das zurückgebliebene pulverförmige Platin alle Eigenschaften des Platinmohrs.

Rhodium — nicht direct mit Quecksilber verbindbar.

Selen verbindet sich in mehren Verhältnissen mit Quecksilber. Unterwirft man ein Gemenge von Quecksilber mit überschüssigem Selen der Sublimation, so steigt erst freies Selen auf, dann eine graue kristallinische Masse, die Selenquecksilber in Maximo zu seyn scheint, und zuletzt kommt Selenquecksilber in Minimo, in ungeschmolzenen, metallisch glänzenden, zinnweifsen Blättchen. — Von Königswasser oder Salpetersäure wird es in selenigsaures Quecksilberoxydul verwandelt, von ersterem leicht und schon in der Kälte, von letzterer schwierig und erst in der Wärme.

Silber verbindet sich leicht mit Quecksilber; und das Amalgam hat eine grofse Neigung, zu kristallisiren. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man 3 Th. einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit 2 Th. einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vermischt, und in die Flüssigkeit ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber und 1 Th. Blattsilber bringt. Nach 24 bis 48 Stunden findet man eine metallglänzende Kristallisation, deren Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Dies kristallisirte Silberamalgam ist der Dianenbaum der älteren Chemiker. Es besteht aus 65 Procent oder 2 At. Quecksilber und 35 Procent oder 1 At. Silber. Nimmt man weniger Quecksilber, als angegeben, so wird das Silber nicht vollständig ausgefällt; nimmt man mehr, so löst das überschüssige Quecksilber die Amalgamkristalle wieder auf. — Auf trocknem Wege erhält man Silberamalgam, indem man durch Kupfer gefälltes und geglühtes Silberpulver oder Blattsilber mit Quecksilber erhitzt. — Das Silberamalgam kommt auch in der Natur vor, ganz von der Zusammensetzung des Dianenbaums und angeschossen in den Dodecaëdern des regelmäfsigen Kristallsystems. Sein specifisches Gewicht ist 13,7 bis 14,1 gröfser, als es, der Rechnung nach, seyn würde, wenn Silber und Quecksilber im Amalgam denselben Raum wie vor ihrer Verbindung einnähmen. — Das Silberamalgam theilt mit dem Goldamalgam die merkwürdige Eigenschaft, vom überschüssigen Quecksilber nicht wahrhaft gelöst zu werden. Daher befreit man auch

Digitized by Google

im Grofsen das flüssige Silberamalgam vom gröfsten Theile seines überschüssigen Quecksilbers, indem man es durch Sackleinewand drückt.

Strontium. Das Amalgam desselben lässt sich ganz wie das des Bariums darstellen, sowohl mittelst der Volta'schen Säule als, nach Böttger, mittelst Natriumamalgam. Es wird indess ziemlich rasch vom Wasser zersetzt, und daher darf es bei der letzten Bereitungsart nicht länger als zwei bis drei Minuten unter der Flüssigkeit (Auflösung von Chlorstrontium) gelassen werden. Es ist nicht so fest als das Bariumamalgam, meist nur dickflüssig, und zerfällt, schneller als dieses, an der Luft, dabei Quecksilber und kohlensaures Strontian gebend.

Tantal — noch nicht untersucht.

Tellur verbindet sich mit Quecksilber leicht zu einem zinnfarbenen Amalgam.

Thorium, Titan, Uran, Vanadin sind sämmtlich in Bezug auf ihre Amalgamirbarkeit noch nicht untersucht.

Wismuth verbindet sich mit Quecksilber schon in der Kälte und noch schneller in der Wärme. Gleiche Theile von beiden zusammengeschmolzen, geben ein Amalgam, aus welchem bei langsamer Erkaltung Octaëder anschiefsen, von denen man indess noch nicht weifs, ob sie Wismuthamalgam oder reines Wismuth sind. Ein mäfsiger Zusatz von Wismuth zum Quecksilber raubt diesem wenig von seiner Flüssigkeit, ertheilt ihm aber (selbst wenn es nur $^1/_{5000}$ beträgt) die Eigenschaft, beim Schütteln an der Luft ein schwarzes Pulver abzusetzen.

Wolfram und Yttrium sind noch nicht untersucht.

Zink. Durch Zusammenreiben desselben mit Quecksilber oder durch Eintragung von 2,5 Th. Quecksilber in 1 Th. schmelzendes Zink erhält man leicht ein Amalgam. Im letzteren Falle bekommt man es bei langsamer Erkaltung in Kristallen. Noch 8 Th. Zink liefern mit 1 Th. Quecksilber eine spröde Legirung; dieselbe besitzt, nach Bischoff, die Eigenschaft, bei Eintauchung in Kalilauge sehr reines Wasserstoffgas zu geben.

Das auf der Oberfläche amalgamirte Zink wird von verdünnter Schwefelsäure schwieriger angegriffen, als reines Zink; Schwefelsäure von 1,2 specifischem Gewicht ist sogar ganz ohne Wirkung auf dasselbe. Construirt man einen Volta'schen Trogapparat aus solchen amalgamirten Zinkplatten, aus Platinplatten und einer Schwefelsäure von angegebener Verdünnung, so wird das Zink dadurch nicht eher angegriffen, als bis man die Kette schliefst. Dadurch hat man ein höchst schätzbares Mittel, die durch den elektrischen Strom im Innern des Apparats hervorgerufene chemische Action zu sondern von der directen chemischen Action, und sie zu vergleichen mit der chemischen Zersetzung, die derselbe zwischen den Polen erzeugt. Auf diesem Wege ist Faraday in neuerer Zeit zur Entdeckung des so wichtigen Gesetzes über die chemische Wirksamkeit elektrischer Ströme geleitet worden.

Zinn verbindet sich schon in der Kälte mit Quecksilber, und noch leichter, wenn man es im geschmolzenen Zustande mit demselben zusammenbringt. Nimmt man bei letzterem Verfahren 3 Th. Quecksilber auf 1 Th. Zinn, so erhält man das Amalgam beim Erkalten in kubischen Kristallen. Zinn und Quecksilber ziehen sich bei ihrer Verbindung immer zusammen. Kupffer hat darüber folgende Angaben geliefert.

Digitized by Google

Volume	Specifisches Gewicht bei 26° C. beobachtet	Specifisches Gewicht bei 26° C. berechnet	Verhältniss beider	Volume	Specifisches Gewicht bei 17° C. beobachtet	Specifisches Gewicht bei 17° C. berechnet	Verhältniss beider
Sn_3Hg	8,8218	8,7635	1,006632	SnHg	10,4729	10,4240	1,00469
Sn_2Hg	9,3185	9,2658	1,005685	$SnHg_2$	11,4646	11,4603	
SnHg	10,3447	10,2946	1,004865	$SnHg_3$	12,0257	11,9905	1,00294
$SnHg_2$	11,3816	11,3480	1,002960				

Das berechnete specifische Gewicht würden die Amalgame besitzen, wenn Zinn und Quecksilber vor und nach ihrer Verbindung dasselbe Volum erfüllten (das specifische Gewicht des Zinns ist dabei = 7,2911 und das des Quecksilbers = 13,5569 angenommen, wie es durch Wägungen bei + 17° C. gefunden wurde). Man sieht, es ist immer kleiner, als das beobachtete; folglich findet bei der Verbindung beider Metalle stets eine Contraction statt; am kleinsten ist sie bei dem Amalgam aus 1 Vol. Sn und 2 Vol. Hg, wo sie so gut wie ganz verschwindet.

Legt man eine Zinnstange ruhig in Quecksilber, so wird sie von diesem allmälig ganz durchdrungen und in Amalgam verwandelt. Daniell hat dabei die sonderbare Erscheinung beobachtet, dass die Zinnstange, wenn sie vierkantig war, nach einiger Zeit ganz regelmäfsig zerfällt der Länge nach in vier dreikantige Prismen, und an den Enden in zwei vierseitige Pyramiden, deren Spitzen dem Innern der Stange zugewandt sind. Aehnliche regelmäfsige Ablösungen hat derselbe auch an anders geformten Zinnstangen wahrgenommen (*Poggendorff's Annalen, Bd.* 20. *S.* 260.). Diese Erscheinungen beruhen offenbar auf der Kristallisirbarkeit des Zinnamalgams; Stangen von Blei, Messing, Gold, Silber und Zink zeigen sie nicht.

Die gewöhnlichste Anwendung des Zinnamalgams ist die zur Belegung der Spiegel. Zu dem Ende breitet man auf einen genau horizontalen Tisch von Stein Zinnfolie oder Stanniolтafeln von etwas gröfseren Dimensionen als die zu belegende Glasplatte möglichst glatt aus, gieſst Quecksilber darauf, streicht es gleichförmig aus, legt nun die vorher wohl polirte, gereinigte und zuletzt mit Zinnamalgam und einem Lederstück gut abgeriebene Glasplatte darauf, beschwert sie mit Gewichten und lässt das Ganze in diesem Zustande 24 Stunden stehen. Dann wird der Tisch um 5 bis 10° geneigt, wodurch das überflüssige Quecksilber, welches nicht bereits ausgepresst ist, langsam abtropft. Nach einigen Wochen wird das Amalgam vollkommen hart. Dieses Erhärten spricht wohl dafür, dass auch das Zinnamalgam, gleich dem Gold- und Silberamalgam, von überschüssigem Quecksilber nicht eigentlich gelöst wird; es wird dies auch durch die von Daniell angeführte Erfahrung der Spiegelmacher bestätigt, dass Quecksilber, welches aus dem zur Belegung des Glases gebrauchten Zinnamalgame ausgepresst wird, reiner ist, als das ursprünglich angewandte.

Um Glaskugeln inwendig zu belegen, schwenkt man sie, nachdem sie wohl gereinigt und getrocknet sind, mit einem flüssigen Amalgam von 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei, 2 Th. Wismuth und 10 Th. Quecksilber aus. Dies Amalgam legt sich leicht an das Glas und versilbert es gleichsam. Auch dieses erhärtet mit der Zeit, wenn man den Ueberschuss

Digitized by Google

desselben ausfliefsen lässt. — Ein Amalgam von 1 Th. Zinn, 1 Th. Zink und 3 Th. Quecksilber dient häufig zum Bestreichen der Kissen an den Elektrisirmaschinen.

Amalgamation (Verquickung, Anquickung) heifst im Allgemeinen die Operation der Bildung eines Amalgams oder Verbindung eines Metalls mit Quecksilber, im Speciellen dann, wenn sie in der Absicht unternommen wird, um dadurch dieses Metall von andern zu trennen. So versteht man dann unter Amalgamationsprocess in der Regel das sehr wichtige hüttenmännische Verfahren, durch welches man Gold und Silber mittelst Quecksilber aus ihren Erzen gewinnt.

Am einfachsten ist dieser Amalgamationsprocess, wenn die Gold und Silber enthaltenden Substanzen diese Metalle schon im regulinischen Zustande einschliefsen. Es ist dann ein reines Auslaugen, und erfordert, abgerechnet was die Verschiedenheit der Stoffe nothwendig bedingt, keine anderen Operationen, als die, welche nöthig sind, um ein im Wasser lösliches Salz von andern darin unlöslichen Stoffen zu trennen. Von dieser Beschaffenheit ist der Amalgamationsprocess bei den Substanzen, die man alleinig wegen ihres Goldgehalts bergmännisch bearbeitet, z. B. bei dem Goldsande, bei den goldhaltigen Schwefelkiesen und Brauneisensteinen, da darin metallisches Gold blos fein zertheilt, mechanisch eingemengt, enthalten ist *). Diese Substanzen braucht man daher, nachdem sie durch Schlämmen (Waschen) von dem gröfsten Theil ihrer erdigen Beimengungen befreit und, wenn es nöthig ist, durch Pochen verkleinert, auch, wie bei den Kiesen, vorher durch Rösten theilweis entschwefelt und aufgelockert worden sind, nur innig mit Quecksilber zusammenzureiben, um ihren Goldgehalt mit diesem Metalle zu verbinden, von welchem er dann durch eine Destillation wieder abgeschieden werden kann. Dies Zusammenreiben (Goldausziehen) geschieht im Grofsen entweder ganz einfach in Mörsern, Schalen oder Trögen von Stein oder Eisen, oder künstlicher in eignen Goldmühlen. In ersteren reibt man 1 Th. der goldhaltigen Substanz (gewaschenen Goldsandes) und 2 Th. Quecksilber so lange mit einem hölzernen Pistill zusammen, bis man glaubt, dass alles Gold vom Quecksilber aufgenommen worden sey, sondert dann das Quecksilber ab, gieſst es durch einen Lederbeutel, und glüht das merkwürdigerweise darin zurückbleibende Amalgam (s. den vorherigen Artikel) entweder über freiem Feuer, wo dann das Queksilber verloren geht, oder in Apparaten, die zur Auffangung des Quecksilbers geeignet sind. Im letzteren Falle wendet man eine niedersteigende Destillation an und bedient sich dazu einer sehr einfachen Vorrichtung. Man füllt nämlich ein rundes Gefäfs mit Wasser, bedeckt es mit einer durchlöcherten Platte von Eisen oder Thon, legt auf diese das Amalgam, stürzt umgekehrt einen Tiegel darüber und lutirt ihn wohl mit dem Gefäfse. Hierauf wird der Apparat auf einem eignen Herde von oben her durch Kohlenfeuer erhitzt, das Gefäfs aber durch beständige Erneuerung des darin enthaltenen Wassers kalt gehalten, wodurch dann

*) Nicht immer wendet man indess bei dergleichen Substanzen den Amalgamationsprocess an. In Amerika, namentlich in Vega de Supia, gewinnt man eine bedeutende Menge Goldes aus Schwefelkiesen blofs dadurch, dass man diese stampft und wäscht, die Rückstände an der Luft verwittern lässt und wiederum wäscht. Weiteres darüber unter dem Artikel Gold.

Digitized by Google

die Quecksilberdämpfe sich in diesem Wasser verdichten, und zuletzt das Gold (in der Regel silberhaltig) auf der Platte zurückbleibt.

Die Goldmühlen, die jetzt, weil sie eine gröfsere Ausbeute an Gold geben, ziemlich häufig angewandt werden, in Tyrol, Salzburg, Piemont und an mehren anderen Orten, bestehen aus senkrechten Cylindern von Gusseisen, die oben offen und ungeschlossen sind. Die Vereinigung des Quecksilbers mit dem Golde geschieht darin durch einen hölzernen Läufer, der um eine senkrechte Axe drehbar ist, etwas kleinere Dimensionen hat, als der Durchschnitt des Cylinders, und mit eisernen Speichen an seiner Unterfläche 1 bis 2 Linien tief in das auf dem Boden des Cylinders befindliche Quecksilber eingreift. Auf diesen Läufer fällt von einem Nasspochwerke her das zerstampfte und im Wasser vertheilte Golderz (die Pochtrübe) in einem dünnen Strahl und fliefst, nachdem es durch die Rotation des Läufers in innige Berührung mit dem Quecksilber gebracht, an der entgegengesetzten Seite des Cylinders wieder ab, um in einer zweiten, dritten oder vierten Mühle von gleicher Einrichtung eben so behandelt zu werden. Die entgoldete Pochtrübe leitet man über Planenherde und zuletzt in eine Grabenführung, und macht das, was sich dort noch niederschlägt, durch Schmelzung auf Silber zu Gut. Gewöhnlich lässt man die Läufer 12 Umgänge in der Minute machen. Wenn sie nicht zu langsam gehen und tief genug in das Quecksilber eingreifen, zeigt sich auf den Planen kein Gold mehr.

Auf dieselbe oder ähnliche Weise behandelt man die gold- oder silberhaltigen Abfälle (Krätze, Gekrätze) aus Münzhöfen oder andern Werkstätten, wo Gold und Silber verarbeitet werden. Man trennt zunächst die leichteren Stoffe durch Schlämmen von den schwereren metallischen Theilen und, wenn diese auch unedle Metalle, z. B. Kupfer, Zinn, Stahl oder Eisen enthalten, so oxydirt man sie zuvor durch Rösten entweder in der Muffel eines Probirofens oder im Grofsen auf dem Herde eines Reverberirofens. Dann wird das Gemenge gemahlen und unter Zusatz von Wasser mit Quecksilber zusammengerieben, entweder in Goldmühlen oder in einem um eine Axe gedrehten Fasse. Die Oxyde der unedlen Metalle bleiben dabei unangegriffen: die beiden edlen Metalle gehen aber ins Quecksilber über, werden daraus durch Destillation gemeinschaftlich wieder abgeschieden, und endlich anderweitig getrennt.

So einfach der Amalgamationsprocess ist, wenn es sich darum handelt, metallisches Gold oder Silber von beigemengten Substanzen abzuscheiden, so verwickelt wird er, wenn er die Gewinnung des als Schwefelmetall in Erzen enthaltenen Silbers zum Zweck hat. Dieser Process, durch den bei weitem das meiste Silber in den Handel gebracht wird, ist von so zusammengesetzter Natur, dass man dreist behaupten darf, man wäre nicht durch blofses Nachdenken auf ihn verfallen: eine Behauptung, die indess auf einige andere sinnreiche metallische Operationen, z. B. auf das Abtreiben, ebenfalls ihre Anwendung finden mag. Er ist zugleich in theoretischer Beziehung so interessant, dass wir uns nothwendig etwas bei ihm aufhalten müssen; jedoch wollen wir ihn hier blofs vom wissenschaftlichen Standpunkte auffassen, und das Technische nur so weit berühren, als es zum Verständniss der Operation unumgänglich ist.

Von dem eben bezeichneten Amalgamationsprocess giebt es zwei Arten: den amerikanischen und den europäischen. Beide haben die Gewinnung des Silbers aus Schwefelsilber mittelst Quecksilber zum Zweck, und beide verwandeln das Schwefelsilber zuvörderst in

Digitized by Google

Chlorsilber; aber in den Mitteln und Wegen, wodurch diese Umwandlung und die Reduction des gebildeten Chlorsilbers geschieht, weichen sie bedeutend von einander ab.

Der amerikanische Amalgamationsprocess (die Haufen-Amalgamation) ist der ältere. Er wurde im Jahre 1557 von dem spanischen Bergmanne Bartolomäo de Medina in Mexico erfunden, daselbst in kurzer Zeit sehr im Grofsen betrieben, und im Jahre 1561 von Hernandez de Velasco mit einigen Abänderungen auch in Peru eingeführt. In Europa ward er aber erst 200 Jahre später bekannt und gewürdigt, obwohl von jeher der gröfste Theil des amerikanischen Silbers durch ihn gewonnen worden ist.

Der durch Velasco abgeänderte Process (*amalgamacion por patio y crudo*) ist folgender.

Die zu amalgamirenden Erze (Erze, welche gewöhnlich Schwefelsilber, Schwefelantimonsilber, Fahlerze, zuweilen auch gediegenes Silber und Hornsilber enthalten, und keineswegs, wie man in Europa früher glaubte, sehr reich sind, sondern häufig so arm, dass aus dem Centner nur 2 bis 4 Loth Silber gewonnen werden, da man die reicheren für die Schmelzbarkeit bestimmt) werden in der Regel nicht gewaschen, sondern trocken zerstampft (gepocht) und dann mit Wasser sehr fein gemahlen. Dies geschieht in einer ungemein einfachen Maschine, *Arrastre* genannt. Dieselbe besteht aus einem massiven cylindrischen, 12 Fufs im Durchmesser haltenden und 1 bis 1,5 Fufs hohen Gemäuer, umgeben mit Fassdauben, die durch eiserne Reifen zusammengehalten werden, so dass das Ganze eine Wanne von grofser Weite und sehr geringer Tiefe bildet. Der Boden dieser Wanne ist mit harten Steinen gepflastert, und in der Mitte desselben erhebt sich senkrecht ein Baum, der unten auf einer in den Boden eingelassenen eisernen Unterlage ruht, oben aber in das Loch eines horizontalen, auf den dicken Mauern der Werkstatt ruhenden Balkens eintritt. Durch diesen senkrechten und drehbaren Ständer gehen, zwei Fufs über dem Boden, zwei rechtwinklich sich kreuzende Holzstücke von gleicher Länge mit dem Durchmesser des Arrasters, dadurch vier Arme bildend, von denen jeder einen durch Riemen daran befestigten schweren Steinblock fortzieht. Diese Steine sind so geordnet, dass nach einander ein jeder Punkt des Bodens von ihnen berührt werden muss. In einer gewissen Höhe ist der Wellbaum noch mit einem fünften Arm versehen, um Maulesel davor zu spannen und mit deren Hülfe denselben in Umdrehung zu versetzen. Bedeutende Hütten haben mehre Reihen solcher Arraster.

Das gepochte Erz wird mit Wasser in die Arraster gebracht. Zum Zerreiben von 6 bis 8 Centnern sind 24 Stunden erforderlich. Ein Arbeiter, welcher die Operation beaufsichtigt, achtet besonders auf den richtigen Gang der fortgezogenen Steine, und befeuchtet das Erz von Zeit zu Zeit, um es in einem gewissen Grade von Dickflüssigkeit zu erhalten. Das zerriebene Erz hat die Consistenz eines sehr dünnen Schlamms.

Nach gehöriger Zermalmung schöpft man es aus dem Arraster und bringt es an einen zur Austrocknung geeigneten Ort. Wenn es daselbst die richtige Consistenz erlangt hat, wird es in dem Patio weiter bearbeitet.

Dieser Patio ist ein mit Steinplatten ausgelegter Hof, der, zum Abfliefsen des Regenwassers, eine schwache Neigung hat. Auf ihm wird nun der Erzschlamm durch Menschen oder durch Pferde zum Behuf der

Digitized by Google

Amalgamation weiter durchgearbeitet. Im ersteren Falle bildet man daraus Haufen (*Montones*) von 15 bis 20 Centnern, im letzteren aber sogenannte Torten (*Tortas*) von 800 bis 1200 Centnern. Bei diesem Durchkneten vermengt man das Erz nach einander mit Kochsalz, mit Magistral und mit Quecksilber.

Der Zusatz von Kochsalz geht, je nach der Reinheit und Beschaffenheit des Erzes, von 1 bis 5 Procent. Man bestreut damit die Oberfläche der Torte und lässt die Pferde 6 bis 8 Stunden lang durchkneten. Nach dieser Operation überlässt man die Torte mehrere Tage lang sich selbst und schreitet dann zu der Incorporation, d. h. zur Einmengung des Magistrals und des Quecksilbers.

Das Magistral ist in der Hauptsache nichts anderes als schwefelsaures Kupferoxyd. Gewöhnlich bereitet man es durch Röstung aus gepulvertem Kupferkies. Man nimmt dazu 1 bis 2 Centner Kupferkies in Arbeit, verschliefst, wenn die Masse gut in Brand ist, alle Oeffnungen, und lässt sie bis zum andern Morgen erkalten. Wenn das Magistral gut ist, muss es, bei Benässung, in der hohlen Hand viel Wärme entwickeln. In einem guten Magistral fand Boussingault 0,1 schwefelsaures Kupferoxyd. Kann man sich kein Kupferoxyd verschaffen, röstet man auch wohl Eisenkiese, die mit metallischem Kupfer oder irgend einem Kupfererze gemengt sind. Es giebt sogar Orte, wo man genöthigt ist, das Magistral blos aus Eisenkiesen zu bereiten; dann ist es aber weit schlechter und mufs in weit gröfserer Menge angewandt werden, als das kupferhaltige. Boussingault, von dem wir alle diese Nachrichten entnehmen, behauptet, es sey jetzt überall in Amerika anerkannt, dass sich ein vollständiger Erfolg bei der Amalgamation nur mit Anwendung eines an schwefelsaurem Kupferoxyd reichen Magistrals erlangen lasse, und dass man da, wo man sich keine kupferhaltigen Substanzen zu verschaffen wisse, es vorziehe, kristallisirten Kupfervitriol direct aus Europa zu beziehen.

Die Menge des der Torte hinzuzusetzenden Magistrals hängt von der Beschaffenheit des Erzes ab und geht von 0,5 bis 1 Pfund auf den Centner. Nach Hinzufügung des Magistrals lässt man die Pferde es durch die Masse kneten, und dann schreitet man zur Incorporation des Quecksilbers.

Wie viel Quecksilber man der Torte hinzusetzen muss, hängt von dem Silbergehalt der Erze ab; gewöhnlich nimmt man sechs mal so viel, als das Silber beträgt. Man theilt das Quecksilber in drei Portionen und setzt diese zu drei verschiedenen Epochen hinzu. Nach der ersten Incorporation, welche auf die des Magistrals folgt, lässt man die Pferde sechs Stunden lang arbeiten, um Quecksilber und Magistral möglichst gut in der zu amalgamirenden Masse zu vertheilen. Am folgenden Morgen prüft der Amalgamirer (*Azoguero*) das Erz, indem er eine kleine Menge davon in einem kleinen Troge wäscht, um das Ansehen des Quecksilbers zu prüfen. Durch diese Prüfung (*Tentadura*) überzeugt er sich, ob zu viel oder zu wenig Magistral hinzugesetzt worden: kurz, ob die Operation gut im Gange sey. Hat das Quecksilber eine schwachgraue, gleichsam matte Oberfläche, lässt es sich leicht zu einem einzigen Kügelchen vereinigen, so ist zu schliefsen, dass die Amalgamation im guten Gange sey. Ist dagegen das Quecksilber zu zertheilt, von graudunkler Farbe, und macht es Wasser beim Reiben schmutzig, so beweist dies, dass zu viel Magistral hinzugesetzt worden, oder, wie die Azogueros sagen, die Torte zu heifs sey; dann muss Kalk hinzugesetzt werden, um sie — zu erkalten. Hätte dagegen das Quecksilber seinen Glanz und seine Flüssigkeit be-

Digitized by Google

halten, so wäre dies ein Beweis, dass das Erz zu wenig Magistral enthielte, oder dass die Torte zu kalt gehalten worden, und man müsste dann, um sie zu erwärmen, noch Magistral hinzufügen. Die Ausdrücke kalt und heifs (*frio y caliente*), welche oft von den amerikanischen Amalgamirern gebraucht werden, hat man immer figürlich zu nehmen; denn die Temperatur des Erzes bleibt bei der Amalgamation unverändert, man mag Magistral oder Kalk hinzusetzen.

Innerhalb 10 bis 15 oder höchstens 20 Tagen ist das Quecksilber dieser ersten Incorporation in *Limadura* verwandelt, d. h. in ein beinahe festes, glänzendes und so zertheiltes Amalgam, dass man es fast für Silberfeilicht halten könnte.

Nun incorporirt man das zweite Drittel Quecksilber, und fügt auch wohl wieder etwas Magistral hinzu, doch nicht immer; dies hängt von der Beschaffenheit der Torte ab. Auf die zweite Incorporation lässt man eine Knetung folgen, dann eine mehrtägige Ruhe und nun wiederum eine Knetung. Wenn die Witterung günstig ist, d. h. wenn die Temperatur sich über 20° C. erhält, so reichen acht Tage und zwei bis drei Knetungen hin, um das neue Quecksilber in fast festes Amalgam zu verwandeln. Es ist immer die feste Consistenz des Amalgams, woran der Arbeiter erkennt, wann eine neue Incorporation nöthig sey. Endlich fügt man das letzte Drittel des Quecksilbers hinzu.

Die Amalgamirer glauben an gewissen äufseren Merkmalen erkennen zu können, wann die Amalgamation beendigt sey; allein das beste Mittel, sich davon zu überzeugen, besteht darin, dass man eine gewisse Quantität des Erzes wäscht und die Rückstände über dem Feuer untersucht. Hält man die Amalgamation für beendigt, was zuweilen erst nach zwei bis drei Monaten der Fall ist, so fügt man eine neue Dosis Quecksilber hinzu, zwei Theile auf ein Theil in der Torte enthaltenen Silbers, und lässt es zwei Stunden lang von den Pferden durcharbeiten. Diesen letzten Quecksilberzusatz nennt man das Bad (*el baño*), und man beabsichtigt, mit ihm das Amalgam, welches zu sehr in der Masse vertheilt war, zu sammeln, und so die Waschung zu erleichtern. Nachdem das Erz das Bad erhalten hat, wird es auf die Wäsche (*lavadero*) gebracht.

Das Waschen des metallischen Schlamms geschieht in grofsen Bottichen, in denen sich eine vertikale, mit Schaufeln besetzte Axe dreht. Einige Zoll vom Boden befinden sich zwei Oeffnungen, die durch Spunde verschlossen sind. Eine der Oeffnungen hält 3, die andere 0,75 Zoll im Durchmesser. Zu Anfang der Waschung werden die Flügel mit grofser Geschwindigkeit gedreht, um den metallischen Schlamm stark zu bewegen; bald darauf mäfsigt man die Geschwindigkeit und lässt durch die kleinere Oeffnung etwas von dem im Wasser schwebenden Schlamme ab, um zu prüfen, ob er noch Quecksilber enthalte; enthält er keins mehr, so öffnet man das grofse Spundloch, um die Masse so schnell wie möglich ausfliefsen zu lassen. Dann sammelt man das mit Silber beladene Quecksilber, drückt es durch Säcke von Zwillich, und bringt das darin zurückgebliebene feste Amalgam in die Destillationswerkstätten.

Theorie des amerikanischen Amalgamationsprocesses. Erst seit wenigen Jahren sind die chemischen Vorgänge bei diesem Amalgamationsverfahren so im Detail untersucht, dass sich eine Theorie von dem Ganzen aufstellen lässt. Wir verdanken dies den Arbeiten von

Digitized by Google

Karsten *) und späterhin von Boussingault **); indess wäre es möglich, dass selbst jetzt noch einige Punkte einer ferneren Prüfung bedürften.

Boussingault geht davon aus, das schwefelsaures Kupferoxyd alleinig das Wirksame im Magistral ausmache. Wenn schwefelsaures Kupferoxyd und Chlornatrium in Wasser gelöst zusammenkommen, so zersetzen sie sich zu schwefelsaurem Natron und Kupferchlorid. Man könnte hienach glauben, der ganze Process laufe darauf hinaus, dass Kupferchlorid das Schwefelsilber in Chlorsilber verwandle, und dieses dann durch das Quecksilber reducirt würde; allein so einfach ist der Vorgang nicht. Kupferchlorid und Schwefelsilber, mit Wasser digerirt, üben selbst nach mehren Monaten keine Einwirkung auf einander aus. Wenn man aber diese Digestion mit einem grofsen Zusatz von Chlornatrium unternimmt, tritt die Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber ein. Ueberschuss von Chlornatrium ist also nothwendig. Aber wie wirkt er? zumal er für sich allein, ohne Kupferchlorid, keine Zersetzung des Schwefelsilbers hervorbringt. Um diese Frage zu beantworten, digerirte Boussingault bei 20° C. 100 Schwefelsilber (worin 87 Silber und 13 Schwefel) mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid und einem grofsen Ueberschuss von Kochsalzlösung. Nach einiger Zeit erhielt er einen helleren Niederschlag, der, abgesondert und getrocknet, 146 wog, also 46 mehr als das ursprüngliche Schwefelsilber. 28,4 von diesem Ueberschusse mussten Chlor seyn, die sich mit den 87 Silber verbanden, und die übrigen 17,6 mussten aus Kupfer bestehen, welche die 13 Schwefel aufnahmen. Allein 17,6 Kupfer und 13 Schwefel wäre ein Schwefelkupfer von höherem Grade, als das dem Kupferchlorid entsprechende. Der Niederschlag enthielt also überschüssigen Schwefel, folglich musste die rückständige Flüssigkeit einen Mangel an Chlor, d. h. Kupferchlorür enthalten. Allein Kupferchlorür ist für sich im Wasser unlöslich; es muss also mit Kochsalz ein im Wasser lösliches Doppelsalz bilden, und es wird zugleich wahrscheinlich, dass das Schwefelsilber durch die Auflösung dieses Doppelsalzes in Chlorsilber umgewandelt werde. Beides, das Daseyn dieses Doppelsalzes (oder die Auflöslichkeit des Kupferchlorürs in Kochsalzlösung) und seine zersetzende Wirkung auf Chlorsilber (unter Bildung von Einfach-Schwefelkupfer CuS) ist von Boussingault durch directe Versuche dargethan worden.

Aus allen diesen Erfahrungen bildet sich nun Boussingault folgende Theorie vom amerikanischen Amalgamationsprocess.

Bei Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd (Magistral) zu dem schon mit Kochsalzlösung gemengten Erz bilden sich schwefelsaures Natron und Kupferchlorid. Letzteres hat aber nur eine ephemere Existenz. Es verwandelt sich sogleich in Kupferchlorür und in Schwefelkupfer mit Ueberschuss an Schwefel, für welches eine entsprechende Menge Schwefelsilber in Chlorsilber verwandelt wird. Das Kupferchlorür, von Kochsalz gelöst, vollendet diese Umwandlung, während es selbst dadurch in Einfach-Schwefelkupfer übergeht. Das durch beide Vorgänge gebildete Chlorsilber löst sich, so wie es entstanden, in der überschüssigen Kochsalzlösung, und erlangt so die Fähigkeit, vom Quecksilber reducirt zu

*) Dessen Archiv für Bergbau u. s. w., Bd. XVII. u. System der Metallurgie, Bd. V.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII. S. 109.

Digitized by Google

werden (die es für sich in gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur sehr schwach besitzt), wobei dieses Metall in Calomel oder Chlorür übergeht.

Diese Theorie von Boussingault ist so annehmlich, dass man sich unwillkürlich geneigt findet, ihr beizupflichten. Zwar hat man gegen sie angeführt, dass man hie und da auch Magistral anwende, welches durchaus kein schwefelsaures Kupferoxyd enthalte. Allein dies würde kein wesentlicher Einwand seyn; denn es wäre möglich, dass das schwefelsaure Eisenoxyd, welches dieses Magistral ohne Zweifel enthielt, dieselbe Rolle wie das schwefelsaure Kupferoxyd zu spielen vermöchte. Gewichtiger wäre der Einwurf, dass man an einigen Orten in Amerika grofse Massen Silbererze ganz ohne Magistral amalgamirt. Wenn es wirklich dieselben Silbererze sind, die man an einigen Orten durch Vermittlung des Magistrals mit Quecksilber verbindet, so würde Boussingault's Theorie (die übrigens bis auf die Erklärung der Mitwirkung des Kochsalzes bei der Reduction des Kupferchlorids zu Kupferchlorür mit den früher schon von Karsten ausgesprochenen Ansichten gröfstentheils übereinstimmt) allerdings einer abermaligen Untersuchung bedürfen.

Bemerkt muss noch werden, dass das Kupferchlorür, welches in Boussingault's Theorie eine so wichtige Rolle spielt, auch durch das Quecksilber aus dem Chlorid gebildet werden kann, sobald das Quecksilber früher als das Magistral, oder gleichzeitig mit ihm, incorporirt wird. Boussingault hält jedoch dies Verfahren mit Recht für nachtheilig, weil dabei durch Bildung von Calomel ein Theil des Quecksilbers unnützerweise verloren geht. Er hält es im Gegentheil für vortheilhaft, das Erz erstlich mit einem grofsen Zusatz von Kochsalz und Magistral zu behandeln, um das Schwefelsilber vollständig in Chlorsilber zu verwandeln, dann den Ueberschuss des Kupfersalzes durch Kalk zu zersetzen, und nun erst das Quecksilber zu incorporiren. Dadurch wäre dann die nachtheilige Wirkung des Kupferchlorids auf das Quecksilber vermieden. Aus gleichem Grunde setzen die Amalgamirer Kalk hinzu, wenn zu viel Magistral angewandt worden ist; das Gelingen der ganzen Operation hängt hauptsächlich davon ab, dass nicht mehr Magistral incorporirt werde, als gerade zur Umwandlung des Schwefelsilbers in Chlorsilber nöthig ist.

In der Regel verbraucht man bei diesem Amalgamationsprocess 13 Th. Quecksilber, um 1 Th. Silber zu gewinnen. Wäre alles Silber vor seiner Amalgamation als Chlorsilber vorhanden, so würde man 18,7 Th. Quecksilber nöthig haben. Dass man nicht so viel gebraucht, hat seinen Grund theils darin, dass die amerikanischen Erze einen nicht unbeträchtlichen Theil gediegenen Silbers enthalten, und dass das Schwefelsilber zum Theil auch direct vom Quecksilber zersetzt wird. Andererseits geht aber auch in Folge der grofsen Zertheilung des Quecksilbers und der Gegenwart des Kochsalzes ein Theil dieses Metalls durch Oxydation verloren, den man nicht in Rechnung nehmen kann. Diesem Verluste vorzubeugen, hat Rivero in neuerer Zeit vorgeschlagen, die Patios mit Gusseisen zu pflastern, oder Eisenstücke in die zu amalgamirende Masse einzustecken *).

*) Schon im Jahre 1586 hat der peruanische Bergmann Carlos Corso de Leca denselben Vorschlag gethan; vielleicht um durch das Eisen die Reduction des Chlorsilbers zu bewirken. Er giebt an, es gingen dabei neun Zehntel Quecksilber weniger verloren. Sein Vorschlag ist indess wenig in Anwendung gebracht.

Digitized by Google

Der grofse Verbrauch an Quecksilber, wovon der in Calomel verwandelte Antheil, wenigstens nach dem jetzt üblichen Verfahren, ganz verloren geht, so wie die unvollständige Entsilberung der Erze, sind übrigens die Haupteinwürfe, die unsere Hüttenmänner mit Recht gegen die Zweckmäfsigkeit des amerikanischen Amalgamationsprocesses erhoben haben.

Der europäische Amalgamationsprocess. — Derselbe ist entsprungen aus einer Abänderung des amerikanischen, welche Alvaro Alonso Barba, ein Geistlicher zu Potosi, erfunden und 1640 in einer zu Madrid erschienenen Metallurgie bekannt gemacht hat. Barba's Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass das zerstampfte und mit Kochsalz gemengte Silbererz in einem hölzernen Fasse mit kupfernem kesselförmigen Boden erstlich mit Wasser zu einem dünnen Schlamm angerührt und dann mit 6 bis 7 mal so viel Quecksilber, als Silber im Erze enthalten ist, wohl durchgearbeitet wird. Innerhalb zwei Stunden ist dann die Amalgamation beendet. Magistral wird dabei nur selten angewandt, wiewohl es die Silberausbeute erhöht, weil es den kupfernen Kessel zu schnell zerstören würde. Diese Kesselamalgamation hat den Vorzug, dass sie schnell zum Ziele führt und einen geringeren Aufwand von Quecksilber erfordert; allein sie entsilbert die Erze nicht vollständig, und daher wandte und wendet man sie bisweilen noch jetzt nur zur Verquickung sehr gehaltreicher Erze an, deren Rückstände man dann hernach noch einer Haufen-Amalgamation unterwarf.

Barba's Werk, wiewohl es schon 1676 aus einer englischen Uebersetzung ins Dentsche übertragen worden war, gab erst sehr spät Veranlassung, dass die europäischen Metallurgen sich mit den amerikanischen Amalgamationsprocessen näher befreundeten *). Von Born, Director des österreichischen Bergwesens, that im Jahre 1784 durch in Wien angestellte Versuche dazu den ersten Schritt. Allein er regte die Sache nur an, und es war eigentlich der Oberberghauptmann Gellert in Freiberg, der sich das Verdienst erwarb, ein Verfahren zu ersinnen und für die Ausführung im Grofsen geschickt zu machen, welches als eine sehr wesentliche Verbesserung des Silber-Amalgamationsprocesses angesehen werden muss. Bereits 1790, wo die von Born in Ungarn gemachten Anlagen schon wieder eingegangen waren, wurde nach seiner Anordnung das grofse Amalgamirwerk zu Halsbrück angelegt, das, zwar bald durch eine Feuersbrunst eingeäschert, aber rasch wieder hergestellt, seitdem eine Musteranstalt für ganz Europa geworden ist.

Das Verfahren bei dem europäischen Amalgamationsprocesse ist nun kürzlich folgendes.

Wenn das gepochte und geschlämmte (zu Schlich gezogene) Silbererz nicht schon von der Natur hinreichend kiesig ist, so wird ihm Schwefelkies oder Eisenvitriol, so viel, dass es beim Schmelzen im Tiegel wenigstens 30 Procent Schwefeleisen (Rohstein) liefern würde, hinzugesetzt, und aufserdem etwa 10 Procent Kochsalz.

Das auf diese Weise beschickte Erz wird nun in einem Flammofen

*) Ein schon 1588 von Johann von Cordova der österreichischen Regierung gemachter Antrag zur Einführung der Haufen-Amalgamation scheiterte an dem Uebelwollen des sonst sehr verdienstvollen Metallurgen Lazarus Erker in Kuttenberg. — Den so einfachen Gold-Amalgamationsprocess, und anmerklich die Goldmühlen, kannte man übrigens schon im funfzehnten Jahrhundert in Böhmen.

Digitized by Google

der Röstung unterworfen. Diese Operation, von deren richtiger Leitung hauptsächlich das Gelingen der Amalgamation abhängt, hat drei Stufen: das Anfeuern, das Abschwefeln und des Gutmachen. Das Anfeuern, wobei man die Masse erstlich trocknet und dann ins Glühen versetzt, hat hauptsächlich die Verflüchtigung von Metallen, wie Antimon, Arsenik u. s. w. zum Zweck; es dauert etwa anderthalb Stunden. Das Abschwefeln tritt ein, wenn das Erz durch das Verbrennen des Schwefelkieses mit einer blauen Flamme überzogen ist. Es bezweckt die Oxydation der Kiese, die Zersetzung des Kochsalzes und die Bildung von Chlorsilber, und dauert etwa drittehalb Stunden. Das Gutmachen ist ein abermaliges Erhitzen durch ein kurzes, aber starkes Feuer, und wird unternommen, wenn auf der nach dem Abschwefeln teigig gewordenen Masse die Schwefelflammen verlöschen wollen. Es wird eine Stunde lang unterhalten, und dabei das Erz vorher und nachher umgewendet.

Nach dieser Behandlung wird das Erz noch heifs aus dem Ofen genommen, erkalten gelassen, die nicht aufgeschlossenen Erzklumpen durch sogenanntes Durchstreifen abgesondert, gesiebt und auf einer Mühle gemahlen und gebeutelt.

Nun schreitet man zur eigentlichen Anquickung. Diese geschieht in hölzernen Fässern, die um eine horizontale Axe drehbar sind, etwa 3,5 Fufs Länge und in der Mittte 2,5 Fufs Durchmesser haben, zum Füllen und Auslassen mit einem 5 Zoll weiten Spundloch versehen sind, und, sobald es nöthig ist, durch ein Getriebe in Umdrehung versetzt werden können. In jedes dieser Fässer werden hineingethan: 10 Centner Erzmehl, 3 Centner Wasser und 70 bis 111 Pfund geschmiedeter Eisenplättchen von etwa 1,5 Zoll in Länge und Breite und 0,5 Dicke, und endlich 5 Centner Quecksilber.

Erst wird das Wasser hineingeschüttet, dann das Erz. Hierauf verspundet man das Fass und lässt es eine Stunde lang umlaufen, damit sich Wasser und Erz zu einem gleichförmigen Brei vereinigen. Dieser Brei darf weder zu steif noch zu dünn seyn; im erstern Falle würde das Quecksilber ihn zu wenig durchdringen, im letztern durch die Schwungkraft zu sehr gegen die Fasswände drücken. Wie viel Wasser einen Brei von richtiger Beschaffenheit gebe, hängt von der Menge der thonigen Beimischungen des Erzes ab. Endlich fügt man die Eisenplättchen und das Quecksilber hinzu, und setzt das Fass wieder in Umdrehung. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine 16 bis 18stündige Rotation mit einer Geschwindigkeit von 18 bis 20 Umläufen in der Minute oder, am Spundloch, von 150 Fufs in der Minute, eine vollständige Amalgamation der angegebenen Massen herbeiführt. Eine gröfsere Geschwindigkeit als die eben angeführte würde das Quecksilber durch die erhöhte Schwungkraft zu stark gegen die Wände des Fasses treiben.

Nach vollendeter Anquickung füllt man das Fass ganz mit Wasser und lässt es mit einer Geschwindigkeit von 12 Umläufen in der Minute nochmals 2 Stunden lang umgehen; dann wird erst aus einer kleinen Oeffnung in dem nach unten gebohrten Spunde das Quecksilber, und zuletzt, aus dem Spunde selbst, der entsilberte Rückstand abgelassen.

Das Quecksilber, welches nur $^1/_{250}$ Silber enthält und deshalb wenig von seiner Flüssigkeit eingebüsst hat, wird in einen Beutel aus Zwillich gethan und darin anfangs blofs durch sein eigenes Gewicht, hernach durch Ausdrücken von dem darin suspendirenden (S. 279) Amalgam abgeschieden, welches also in dem Beutel zurückbleibt.

Digitized by Google

Endlich wird das Amalgam, welches ungefähr 84 bis 85 Procent Quecksilber, 10 bis 12 Procent Silber und 4 bis 6 Procent unedle Metalle (Kupfer, Blei, Antimon etc.) enthält, durch Glühen zerlegt, und das dadurch erhaltene poröse Silber dann weiter bearbeitet.

Das Ausglühen des Amalgams geschieht, zum Behufe der Wiedergewinnung des Quecksilbers, entweder in Retorten oder in Glocken. Die Retorten sind gusseiserne, horizontal eingemauerte Cylinder von elliptischem Querschnitt, die vorn durch eine angeschraubte Platte verschlossen werden, und hinten, zur Ableitung der Quecksilberdämpfe, einen schief herabgehenden und in Wasser getauchten Schnabel besitzen. In diesem Wasser verdichtet sich das Quecksilber. Die Glocke ist die ältere Vorrichtung, wird aber noch jetzt mehr als die Retorte angewandt. Um sich von derselben eine Idee zu machen, denke man sich eine runde eiserne Stange, senkrecht getragen von einem eisernen Dreifuſs, und etwa in der Mitte seiner Höhe mit einer eisernen Scheibe versehen; auf diese Scheibe wird ein sogenannter Teller von Eisen gesetzt, eine flache Schale, in der Mitte mit einer Dille versehen, welche die Eisenstange umfasst; auf die Dille dieses Tellers wird ein zweiter Teller gestellt, auf die des zweiten ein dritter, und so fort ein vierter und fünfter. Die Dillen sind etwas höher als der Rand der Teller, so dass diese durch Zwischenräume von gewisser Gröfse getrennt bleiben. In die Teller wird, nachdem sie, zur Verhütung des Anklebens der Silberkuchen, mit Thonerde bestrichen worden, das Amalgam gelegt. Der Dreifuſs mit sämmtlichen von ihm getragenen Tellern steht in einer eisernen Schale, und diese wiederum in einem hölzernen Kasten. Ueber das Ganze ist eine eiserne Glocke gestürzt, so dass sie auf dem eisernen Spalt ruht, und folglich unter dem Wasser im Holzkasten mündet. Dieser Apparat steht nun in dem cylindrischen Schachte eines Ofens von etwas gröfserem Querschnitt, und der Zwischenraum zwischen der Glocke und der inneren Mauer des Ofens ist unterhalb der Höhe des untersten Tellers durch einen aus Stücken zusammengesetzten Rost verschlossen. Wird nun in diesem Zwischenraume Feuer gemacht, so ist klar, dass der obere Theil der Glocke mit dem von ihm verschlossenen, das Amalgam enthaltenden Tellern erhitzt wird, der untere aber kalt bleibt. Es wird folglich eine Destillation des Quecksilbers beginnen, und der Dampf desselben sich in dem Wasser des Holzkastens, welches man durch beständige Erneuerung kalt erhält, verdichten. Das auf den Tellern zurückbleibende poröse Silber nennt man Tellersilber. Es ist noch nicht rein, und muss daher noch raffinirt werden, entweder durch mehrmaliges Umschmelzen, oder durck Abtreiben, oder durch verdünnte Schwefelsäure, oder durch Feinbrennen.

Theorie des europäischen Amalgamationsprocesses. — Bei der Röstung des mit Kochsalz und Schwefelkies gemengten (oder letzteren schon enthaltenden) Silbererzes entlässt der Kies (Schwefeleisen in Maximo) etwa die Hälfte seines Schwefels. Ein kleiner Theil davon entweicht unverbunden, ein anderer und sehr bedeutender verbrennt zu schwefliger Säure, und ein dritter geht in trockne Schwefelsäure über. Diese letztere wirkt auf das Chlornatrium und entwickelt Chlor daraus, indem sie selbst in schweflige Säure zurückgeht. Das Chlor zersetzt das Schwefelsilber des Erzes, unter Bildung von Chlorschwefel und Chlorsilber. Letzteres wird in den Amalgamirfässern vom Eisen zerlegt, und

Digitized by Google

das dabei ausgeschiedene fein zertheilte Silber amalgamirt sich sogleich mit dem Quecksilber.

Der europäische Process weicht also darin vom amerikanischen ab, dass erstlich die Bildung des Chlorsilbers auf trocknem Wege geschieht, durch Einwirkung von freiem Chlor, dessen Daseyn sich schon bei der Operation durch den Geruch verräth, — und dass ferner die Reduction des Chlorsilbers mittelst Eisen bewerkstelligt wird, wodurch man die Bildung von Calomel, und folglich den Verbrauch einer beträchtlichen, gar nicht oder nur schwierig wieder zu gewinnenden, Menge Quecksilbers verhütet. Er hat überdies den Vortheil, dass er schneller zum Ziele führt, die Erze vollständiger entsilbert, und nicht, wie die Haufen-Amalgamation, von Witterungsumständen abhängt. Mängel desselben sind die zur Zersetzung des Erzes erforderliche unverhältnissmäfsige Menge Kies und der gröfsere Aufwand von Kochsalz. Zur Abhülfe derselben hat man verschiedenartige Vorschläge gethan (wozu unter andern der gehört, die Schwefelsäure aus hinzugesetztem Eisenvitriol zu entwickeln), die indess bis jetzt noch nicht vortheilhaft für die Praxis befunden worden sind. Es scheint auch, als sey bei der jetzt üblichen Art, den Process zu leiten, die grofse Menge des Kochsalzes unumgänglich. Es müssen nämlich durch dasselbe auch die übrigen Schwefelmetalle, namentlich das Schwefeleisen, mit Chlor verbunden werden. Geschieht dies nicht, so bleibt ein grofser Theil des Silbers in den gebildeten Rohsteinen (hauptsächlich Schwefeleisen in Minimo) zurück, im entgegengesetzten Falle wird aber das Eisen, so wie die übrigen Metalle, welche flüchtige Chloride bilden, bei der Röstung verjagt. Auch soll die überschüssige Entwicklung von Chlor, nach Karsten, den Nutzen haben, dass sie die Oxydation des Silbers und die Bildung von Silberoxydsilikat verhütet, welches, wenn es einmal gebildet ist, angeblich von Chlor nicht zersetzt wird. Ein anderer Theil des Kochsalzes hat auch die Function, dass er das gebildete Chlorsilber auflöst, und so die Reduction desselben durch das Eisen beschleunigt. Ehemals fügte man der in den Amalgamirfässern mit Wasser angerührten Beschickung, vor der Hineinbringung des Eisens und Quecksilbers, Kalk hinzu, um die vorhandenen Metallchloride (mit Ausnahme des Chlorsilbers) zu zersetzen. Jetzt unterlässt man aber diesen Zusatz.

Für diese Amalgamation eignen sich übrigens, mit Ausnahme derer, die viel Kupfer und Blei enthalten, alle Silbererze, besonders solche, welche schon Kiese in hinreichender Menge enthalten, und also nicht mehr mit diesen versetzt zu werden brauchen. Der Silbergehalt der Erze kommt dabei nur in so fern in Betracht, als sich darnach die Gröfse des Kochsalzes richten muss. Reiche Erze verlangen mehr Kochsalz, als arme. In Freiberg mischt man immer reiche und arme Erze in solchem Verhältniss, dass man eine Beschickung von nahe constantem Silbergehalt, 6 bis 7 Loth Silber auf den Centner, erhält. Dadurch werden die Amalgamationen gleichförmig; auch ist mit einem solchen Silbergehalt ein gröfserer pecuniärer Gewinn verknüpft, als mit einem geringeren. Auf gleiche Weise wie die Silbererze amalgamirt man übrigens auch silberhaltige Rohsteine.

Zu Schmöllnitz in Ungarn benutzt man die Amalgamation auch zur Entsilberung des Schwarzkupfers, eines Products, welches im Centner 11 bis 15 Loth Silber und 85 bis 89 Pfund Kupfer enthält, ferner Eisen, Antimon, Arsenik, 0,5 bis 2,0 Procent Schwefel, und we-

Digitized by Google

nig oder kein Blei. Der Process dabei ist indess verschieden von dem der eben beschriebenen Silberamalgamation, insofern als erstlich das gepochte Schwarzkupfer blos mit Zusatz von 7 bis 9 Procent Kochsalz (also ohne Schwefelkies) geröstet, und hernach das dabei in der Masse gebildete Chlorsilber in den Amalgamirfässern durch kupferne Kugeln reducirt wird. Auf 12 bis 15 Centner Schwarzkupfermehl nimmt man 12 bis 15 Kubikfufs Wasser und 1 Centner gegossener und blankgescheuerter Kupferkugeln. Wenn die Fässer mit diesem Gemenge eine Stunde lang rotirt haben, setzt man 4 Centner Quecksilber hinzu, und lässt sie noch mit einer Geschwindigkeit von 18 bis 20 Umgängen in der Minute 16 Stunden lang umlaufen.

Die Verschiedenheit dieses Processes entspringt daraus, dass das Schwarzkupfer das Silber nicht im geschwefelten, sondern im regulinischen Zustande enthält. Es ist durch directe Versuche dargethan, dass sowohl Silber als Kupfer das Kochsalz in der Glühhitze zersetzt und sich mit dem Chlor desselben verbindet. Es leidet also keinen Zweifel, dass nicht auch dieser Amalgamationsprocess auf einer vorausgehenden Bildung von Chlorsilber beruhe. Kupfer wendet man zur Reduction des Chlorsilbers an, weil Eisen auch das Kupferchlorid zersetzen und, durch die leichte Verbindungsfähigkeit des abgeschiedenen, fein zertheilten Kupfers mit dem Quecksilber, ein sehr kupferhaltiges Amalgam erzeugen würde.

Endlich mag hier noch erwähnt seyn, dass L. Gmelin vor mehren Jahren (*Pogg. Annal. Bd. IX. S.* 615) den Vorschlag gethan, die Amalgamation zum Behufe der Gewinnung des Silbers aus schwefelhaltigen Erzen ganz zu verbannen, nämlich das mit Kochsalz geröstete Erz, nach Auslaugung mit Wasser, mit Ammoniakflüssigkeit auszuziehen, das dadurch gelöste Chlorsilber mittelst Destillation aus der Flüssigkeit abzuscheiden und durch Eisen zu zersetzen. Versuche, die er indess mit Proben von Freiberger geröstetem Erzmehl unternahm, gaben ihm fast keinen Gehalt an Chlorsilber im Ammoniak zu erkennen, und er schliefst daraus, es müsse in den Freiberger Erzen der gröfste Theil des Silbers in metallischem Zustande enthalten seyn. Diesen Versuchen stehen indess die Erfahrungen anderer Metallurgen entgegen, welche aus den gerösteten Beschickungen nicht blos durch Ammoniak, sondern auch durch Kochsalzlösung Chlorsilber ausgezogen haben.

Vollständiger und mehr in die Einzelheiten eingehend, als es hier geschehen konnte, findet man den Freiberger Silber-Amalgamationsprocess beschrieben in dem Werkchen: Die europäische Silberamalgamation der Silbererze und silberhaltigen Hüttenproducte, von K. A. Winckler (Freiberg, 1833). Auch enthält dasselbe die Literatur über den Gegenstand.

Amanitin nennt Letellier den feuerbeständigern von 2 Stoffen, denen er die Wirksamkeit der giftigen Agaricusarten zuschreibt, die er aber beide nicht für sich dargestellt hat. (*Mag. d. Pharm. Bd. XVI. S.* 137.)

Amausit. Dichter Feldspath.

Amazonenstein. Trivialname für die grüne Abart des gemeinen Feldspaths, zuweilen auch für den Nephrit.

Digitized by Google

Amblygonit. (Von ἀμβλυγώνιος, stumpfwinklich). Ein zu Chursdorf in Sachsen vorkommendes Mineral, das, seiner Kristallform nach, zum zwei- und zweigliedrigen Systeme gehört. Es hat das specifische Gewicht 2,3 — 3,0, ritzt Azolit und wird vom Bergkristall geritzt, ist durchscheinend und grünlichweifs. Seine Zusammensetzung ist, nach Berzelius: $LO . P_2 O_5 + Al_8 O_{12} . P_6 O_{15}$

Ambra (Amber). Ueber den Ursprung dieses sonst so sehr geschätzten und jetzt beinahe gänzlich verlassenen Arzneimittels ist man noch im Dunkeln. Man weifs mit Gewissheit nicht mehr, als dass er in Folge einer Krankheit von den Pottfischen (*Physeter macrocephalus*) secernirt wird. Einige Autoren halten ihn für eine Art Gallenstein, andere für ein den Harnsteinen analoges Product. Seine Hauptbestandtheile sind ein eigenthümliches, nicht verseifbares und dem Gallenfett in dieser Hinsicht ähnliches Fett und ein flüchtiges Oel. Eine Sorte von Loke untersuchter Amber enthielt 85 pCt Amberfett. Auch Juch erhielt 13 pCt. eines flüchtigen, sehr angenehm riechenden Oels, was mit der Zeit sich verliert. Die übrigen im Amber enthaltenen, 2 — 3 pCt betragenden, Substanzen sind nicht näher charakterisirt.

Amberfett, Ambreine, Amberharz, Amberstoff. Der Hauptbestandtheil des Ambers ist ein in feinen, zarten, warzenförmig vereinigten weifsen Nadeln kristallisirter fetter Körper von eigenthümlicher Beschaffenheit, den man leicht durch Auskochen des Ambers mit Weingeist, nach dem Erkalten der gesättigten Auflösung, erhält. Von dem Gallenfett unterscheidet das Amberfett sich wesentlich durch seine leichte Schmelzbarkeit; das erstere schmilzt bei 137,5, das Amberfett schon bei 36°; im reinen Zustande besitzt es wenig Geruch, geschmolzen und erkaltet ist es durchscheinend harzartig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss, im Weingeist leichter in der Wärme als in der Kälte, und in fetten Oelen löslich; es wird durch trockne Destillation theilweise zersetzt, und liefert, mit Salpetersäure erwärmt, Amberfettsäure.

Die ausgezeichnetste Eigenschaft des Amberfetts ist seine Unverseifbarkeit durch Alkalien. Pelletier hat in dem Amberfett 83,37 Kohlenstoff, 13,32 Wasserstoff (?) und 3,32 Sauerstoff gefunden.

Amberfettsäure. Amberfett löst sich beim Erhitzen in Salpetersäure unter Zersetzung auf, und verwandelt sich beim längeren Kochen, bis keine salpetrige Säure mehr entweicht, in Amberfettsäure, welche in der vorhandenen Salpetersäure gelöst bleibt. Zur Entfernung der Salpetersäure wird die saure Flüssigkeit abgedampft, unter Zusatz von kohlensaurem Bleioxyd und Wasser gekocht, bis das Wasser kaum mehr sauer reagirt, und das gebildete salpetersaure Bleioxyd durch Waschen entfernt. Die rückständige Masse löst man in kochendem Weingeist, und erhält aus der klaren Lösung nach dem Erkalten die Amberfettsäure in kleinen gelblichen Tafeln oder Blättern, welche erst über 100° schmelzen, und Lackmus kaum merklich röthen. Diese Säure enthält Stickstoff, wovon das Amberfett frei ist. Salpetersäure oder salpetrige Säure scheint demnach in die neuentstandene Verbindung mit übergegangen zu seyn. Die Amberfettsäure ist etwas im Wasser, in heifsem mehr als in kaltem, löslich; sie verbindet sich mit den Alkalien zu dunkelgelben Verbindungen, welche mit Ueberschuss von Base leicht löslich, nicht kristallisirbar sind.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung der Amberfettsäure ist, nach Pelletier, folgende: 51,96 Kohlenstoff, 8,59 Stickstoff, 7,07 Wasserstoff, 32,37 Sauerstoff(?).

Ameisenäther (Ameisennaphtha). Verbindung von wasserfreier Ameisensäure mit Aether.

Formel: $C_6\ O_4\ H_{12}$; Zeichen $\bar{F}o + AeO$.

Zusammensetzung:

1 At. Ameisensäure	=	465,354	49,85
1 At. Aether	=	468,146	50,15
1 At. $\bar{F}o + AeO$	=	933,500	100,00
½ Vol. Ameisensäuredampf	=	1,28274	
½ Vol. Aetherdampf	=	1,29044	
1 Vol. Ameisenätherdampf	=	2,57318	

oder:

6 At. Kohlenstoff	=	458,622	49,1293
12 At. Wasserstoff	=	74,877	8,0211
4 At. Sauerstoff	=	400,000	42,8496
1 At. Ameisenäther	=	933,499	100,0000

Der Ameisenäther ist eine wasserhelle, durchdringend angenehm, gewürzhaft nach Arrack riechende Flüssigkeit von 0,912 specif. Gewicht bei 15°; er siedet bei 53,4, bei 27″ 6,4‴ B., schmeckt stark gewürzhaft, kühlend; löst sich in 10 Th. Wasser von 15°, mischt sich in jedem Verhältniss mit Weingeist und Aether. Das specif. Gewicht seines Dampfes ist nach dem Versuch 2,635. Der Ameisenäther zerlegt sich mit Wasser langsam, mit Alkalien schneller in Alkohol und Ameisensäure (s. Aetherverbindungen).

Die beste Vorschrift zu seiner Darstellung hat Döbereiner gegeben. In eine trockne tubulirte Retorte, an welcher der Kühlapparat oder die Vorlage zum Voraus angepasst ist, bringt man 7 Theile stark getrocknetes ameisensaures Natron, giefst durch den Tubulus ein Gemisch von 10 Th. Schwefelsäure mit 6 Th. Weingeist von 90 pCt., und verschliefst die Oeffnung sogleich mit einem Kork. Das Säuregemisch, in Berührung mit dem ameisensauren Salz, braust ziemlich stark auf, und unter starker Wärmeentwicklung destillirt die Hälfte Ameisenäther über, ehe man nöthig hat, Feuer anzulegen.

Das erhaltene Destillat schüttelt man mit 10 Th. Kalkmilch, bringt den abgeschiedenen säurefreien Aether in ein verschliefsbares Glas mit einigen Stücken geschmolzenen Chlorcalciums, die man so oft erneut, als sie noch feucht und schmierig werden. Den von Alkohol und Wasser befreiten Aether bewahrt man stets in Berührung mit Chlorcalcium auf, indem er sonst durch Wasseranziehung und Zersetzung leicht sauer wird.

Ameisengeist (*Spiritus formicarum*). Ein pharmaceutisches Präparat. Zur Darstellung des Ameisengeistes werden 2 Th. Ameisen mit 4 Th. Weingeist von 60 pCt. und ebensoviel Wasser destillirt, bis 4 Th. übergegangen sind. Das Product ist eine klare, farblose Flüssigkeit, welche stark nach Ameisen riecht, sauer reagirt und einen angenehmen geistig-aromatischen Geschmack besitzt; sie enthält neben Ameisensäure einen Theil des in den Ameisen enthaltenen flüchtigen Oels. Bei einer

Digitized by Google

Prüfung des Ameisengeistes wendet man die Entdeckungsmittel der Ameisensäure an.

Ameisennaphtha s. Ameisenäther.

Ameisenöl. Marggraf erhielt bei wiederholter Destillation der Ameisen mit Wasser ein flüchtiges, und durch Auspressen des Rückstandes ein fettes Oel. Das flüchtige Ameisenöl ist farblos, von mildem Geschmack nach Ameisen. Das fette ist gelb oder braungelb, durchsichtig, wird bei niederer Temperatur hart, und verhält sich gegen Alkalien etc. wie alle fetten Oele.

Bei Destillation von Zucker mit Schwefelsäure und Braunstein bemerkt man neben Ameisensäure einen unerträglichen, die Augen stark angreifenden Geruch, welcher, nach Döbereiner, von einer eigenthümlichen ölartigen Substanz herrührt, die man isoliren kann, wenn die nach dem angegebenen Verfahren dargestellte Ameisensäure mit einem kohlensauren Alkali neutralisirt und aufs neue destillirt wird. Das säurefreie Destillat sättigt man mit Chlorcalcium und destillirt aufs neue; es ist schwerer, wie Wasser, und riecht, nach D., wie ein Gemisch aus Zimmt und bittern Mandeln. Jedenfalls verdiente diese Substanz eine nähere Untersuchung. Aus der mit einem Alkali gesättigten rohen Säure soll sie, nach Göbel, auch durch Schütteln mit Aether abgeschieden werden können.

Ameisensäure (Amylonsäure. Pyrogensäure. — *Acidum formicarum.* — *Acide formique*).

Formel: $C_2 H_2 O_3$; Zeichen: $\bar{F}o$

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

Wasserfreie Säure		
2 C	= 152,875	32,85
2 H	= 12,479	2,68
3 O	= 300,000	64,47
$\bar{F}o$	= 465,354	100,00

Ameisensäurehydrat		
1 At. Ameisensäure	= 465,354	80,534
1 At. Wasser	= 112,479	19,466
$\bar{F}o_h$	= 577,833	100,000

Die Ameisensäure hat ihren Namen von ihrem Vorkommen in den Ameisen (*formica rufa*) erhalten, die sie als Vertheidigungsmittel dem Feinde entgegensprützen; ihre Eigenthümlichkeit wurde zuerst von Gehlen dargethan; Döbereiner bemerkte zuerst ihre Entstehung durch Destillation von wässeriger Weinsäure mit Manganhyperoxyd; jetzt weifs man, dass beinahe alle vegetabilischen Körper, wenn sie mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, manche auch mit verdünnter Salpetersäure destillirt werden, als Oxydationsproducte Kohlensäure, Ameisensäure und zuweilen auch Essigsäure liefern. Sie bildet sich ferner durch indirecte Verbindung von Kohlenoxyd und Wasser, z. B. bei der Zersetzung des Chlorals durch Alkalien, ferner durch Einwirkung von starken Alkalien oder Säuren auf Cyanverbindungen; so entsteht z. B. Ameisensäure und Ammoniak, wenn man starke Cyanwasserstoffsäure in Berührung mit concentrirter Salzsäure bringt, oder wenn man Cyankalium mit Kalihydrat zusammenschmilzt etc.; sie tritt ferner neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser als Product der trocknen Destillation verwitterter Kleesäure auf.

Es giebt bis jetzt nur einen Weg, um das Hydrat der Ameisensäure darzustellen. Man verschafft sich ameisensaures Bleioxyd, welches

Digitized by Google

fein zerrieben und in der Wärme oder über Schwefelsäure sorgfältig getrocknet wird. Man bringt dieses Salz in eine tubulirte Retorte oder in eine lange, 4 bis 6 Linien weite Glasröhre, deren eines Ende zu einer langen dünnen Röhre ausgezogen, nach abwärts gebogen und in eine kleine Vorlage eingepasst ist; man leitet nun durch geschmolzenes Chlorcalcium getrocknete Schwefelwasserstoffsäure darüber, bis die Zersetzung des Bleisalzes vollendet ist. Es entsteht Schwefelblei und Ameisensäurehydrat ($\bar{F}o_h$); durch gelinde Wärme wird die Säure in die Vorlage übergetrieben, und durch einmaliges Aufkochen von aller Schwefelwasserstoffsäure befreit.

Das Ameisensäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von äufserst durchdringendem Geruch; es kristallisirt bei — 1° äufserst leicht in breiten, glänzenden Blättern; die Kristalle schmelzen bei + 1°; ihr specif. Gewicht ist 1,2353 bei 12°, ihr Siedpunct bei 27‴,10‴ + 98,5° C. Es ist bemerkenswerth, dass das Hydrat der Ameisensäure denselben Sied- und Gefrierpunct wie reines Wasser besitzt. Wenn man sie zum Sieden erhitzt, so lässt sich ihr Dampf entzünden; er brennt mit blauer Flamme, ähnlich wie Weingeist.

Diese Säure ist eine der ätzendsten Substanzen. Bringt man einen Tropfen davon auf eine weiche Stelle der Haut, so verursacht er unerträgliche Schmerzen, die Stelle schwillt an, der Fleck wird weifs, zieht sich zusammen, es entsteht eine schmerzhafte, eiternde Wunde, genau wie wenn die Stelle mit einem glühenden Eisen berührt worden wäre. Sie mischt sich mit Wasser ohne Erwärmung, wobei ihr spec. Gewicht abnimmt; mit Alkohol erwärmt, entsteht eine reichliche Menge Ameisenäther.

Aus den Ameisen kann man direct Ameisensäure, obwohl sehr mit Wasser verdünnt, darstellen, wenn die Thiere durch Eintauchen in kochendes Wasser getödtet, in einem Mörser zerstofsen und mit dem nämlichen Wasser destillirt werden. Das Destillat enthält neben der Säure noch flüchtiges Ameisenöl.

Die Darstellung aus organischen Materien, die man mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt, ist aber so bequem und liefert verhältnissmäfsig eine so grofse Ausbeute, dass man wohl selten noch in den Fall kommt, sie aus Ameisen darzustellen.

Döbereiner hat folgende sehr gute Vorschrift zu ihrer Darstellung aus Zucker gegeben. Eine Auflösung von 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser wird mit 2½ bis 3 Th. feingepulverten Braunsteins gemischt, auf 60° C. erwärmt, und nach und nach 3 Th. Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser vorher verdünnt worden ist, unter beständigem Umrühren hinzugeschüttet. Sobald das heftige Schäumen und Aufsteigen nachgelassen hat, destillirt man die Mischung bis zur Trockne; man erhält 5 Th. verdünnte Ameisensäure von 1,02 specif. Gewicht bei 12°, von welcher 100 Th. 7,13 Th. trocknes kohlensaures Natron neutralisiren (1 Unze neutralisirt 34,2 Gran).

Die Destillation nimmt man am besten in einer kupfernen Destillirblase vor, welche wenigstens 15mal gröfser seyn muss, als der Raum, den die Mischung einnimmt.

Vortheilhafter ist es, 1 Th. Kartoffel- oder Waizenstärke mit 4 Th. sehr fein gepulverten Braunsteins und 4 Th. Wasser in einer Destillirblase zu mengen, alsdann 4 Th. concentrirter Schwefelsäure nach und nach unter beständigem Umrühren einzutragen. Durch einige Händevoll Stroh,

Digitized by Google

das man unter der Blase verbrennt, steigert man die Temperatur bis zu dem Puncte, wo die Mischung anfängt, sich aufzublähen und in die Höhe zu steigen; man setzt alsdann den Helm auf, und destillirt, bis 4½ Th. Flüssigkeit übergegangen sind.

Die erhaltene Ameisensäure besitzt ein specif. Gewicht von 1,025 bei 12°; 100 Th. sättigen 10,6 trocknes kohlensaures Natron (1 Unze Säure sättigt 51 Gran kohlensaures Natron).

Zur Darstellung der Säure im Kleinen (in Retorten) muss die Menge des Wassers, um das Uebersteigen zu verhüten, vermindert werden; am zweckmäfsigsten ist folgendes Verhältniss: 10 Th. Stärke, 37 Th. Manganhyperoxyd, 30 Th. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser, wonach man 3,35 Th. Ameisensäure von 1,042 specif. Gewicht erhält, von welcher 100 Th. durch 15 Th. kohlensaures Natron gesättigt werden. Die Retorte muss wenigstens 10mal das Volum der Mischung fassen können.

Die nach einer dieser Methoden erhaltene Ameisensäure ist gelblich gefärbt und durch eine weifse Substanz milchig getrübt; sie enthält, wenn die Destillation zu weit getrieben worden ist, eine gewisse Menge schwefliger Säure, deren Bildung durch Vergröfserung des Verhältnisses Braunstein und Schwefelsäure, wiewohl unter grofsem Verlust an Ameisensäure, verhindert werden kann; sie enthält ferner Kupfer und Zinn, wenn sie in einer Destillirblase bereitet worden ist. Durch kalte Digestion mit Manganhyperoxyd verschwinden die Reactionen auf schweflige Säure, kommen aber wieder zum Vorschein, wenn die abfiltrirte Säure der Rectification unterworfen wird, so dass es scheint, als ob das entstandene unterschwefelsaure Salz durch die freie Ameisensäure bei dem Erhitzen wieder zersetzt werde. (S. Unterschwefelsäure.)

Zur vollkommenen Reinigung sättigt man die Ameisensäure mit kohlensaurem Kalk (Kreide), setzt etwas überschüssige Kalkmilch hinzu, um den sauren schwefligsauren Kalk zu zerlegen, filtrirt und dampft den reinen ameisensauren Kalk bis zur Trockne ab.

10 Theile trockner ameisensaurer Kalk werden sodann mit 8 Th. Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wasser verdünnt ist, in einem Sandbade der Destillation unterworfen. Man erhält 9 Th. concentrirte Ameisensäure von 1,075 bei 10°. Die Destillation geht ohne Aufblähen und Stofsen vor sich.

Will man die Säure noch stärker haben, so nimmt man auf dasselbe Verhältniss ameisensauren Kalk und Schwefelsäure nur 1½ Th. Wasser, oder man destillirt 7 Th. trocknes ameisensaures Natron mit 10 Th. Schwefelsäure, die mit 2 Th. Wasser vorher verdünnt ist.

Die stärkste, welche sich auf diesem Wege erhalten lässt, gewinnt man durch Destillation in einem Chlorcalciumbade von 18 Th. feingeriebenen ameisensauren Bleioxyds, 6 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Wasser. Die erhaltene Säure enthält 2 At. Wasser; sie siedet bei 106° bei 27‴,5‴, gefriert noch nicht bei — 15°, ihr specif. Gewicht ist 1,1104 bei 10°; sie ist eben so corrosiv, wie das erste Hydrat; ihr Dampf lässt sich ebenfalls entzünden.

Die Entstehung der Ameisensäure durch Destillation von organischen Körpern mit Braunstein und Schwefelsäure lässt sich aus der Zusammensetzung derselben leicht erklären. Zucker und Stärke lassen sich betrachten als Verbindungen von Kohlenstoff, Ameisensäure als eine Verbindung von Kohlenoxyd mit Wasser. Das Manganhyperoxyd veranlasst also bei Gegenwart von Schwefelsäure die Entstehung der Amei-

Digitized by Google

sensäure und Kohlensäure, indem es Sauerstoff an den Kohlenstoff dieser vegetabilischen Substanzen abgiebt; man erhält als Rückstand schwefelsaures Manganoxydul. Man hat nun Folgendes zu beachten. Alle organischen Körper, in denen Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser vorhanden sind, liefern unter diesen Umständen eine überwiegende Menge Ameisensäure, ferner Kohlensäure und keine Essigsäure; alle diejenigen, welche mehr Wasserstoff enthalten, liefern gleichzeitig Essigsäure und nur Spuren von Kohlensäure, z. B. Weingeist; alle andern, die ein gröfseres Verhältniss Sauerstoff enthalten, geben eine überwiegende Menge Kohlensäure, keine Essigsäure und wenig Ameisensäure, wie z. B. Weinsäure, Schleimsäure etc. Essigsäure, in welcher Wasserstoff und Sauerstoff ebenfalls in dem Verhältniss enthalten sind, wie im Wasser, wird zwar beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure nicht in Ameisensäure verwandelt; allein mit Jod- und Ueberjodsäure erwärmt, giebt sie eine reichliche Menge Ameisensäure.

Die Ameisensäure ist durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Quecksilberoxyd leicht erkennbar. Mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure erwärmt, zerlegt sie sich mit lebhaftem Aufbrausen, ohne Schwärzung, in reines Kohlenoxydgas und in Wasser, was mit der Schwefelsäure verbunden bleibt. Ihre Zusammensetzung entspricht einer Verbindung von 2 At. Kohlenoxydgas mit 1 At. Wasser, wonach sich dieses Zerfallen in beide Producte leicht erklärt.

Erwärmt man sie mit überschüssigem Quecksilberoxyd, so wird sie gänzlich in Kohlensäure, die mit lebhaftem Aufbrausen entweicht, verwandelt, während das Oxyd zu Metall reducirt wird; gegen Silberoxyd verhält sie sich auf dieselbe Art. Dies wird als Mittel benutzt, um sie von Essigsäure zu scheiden, die nach Zerstörung der Ameisensäure mit dem gebildeten Quecksilberoxydul ein leicht kristallisirbares Salz bildet. Quecksilberchlorid (Sublimat) wird davon beim Kochen in Chlorür (Calomel) verwandelt, welches als weifser Niederschlag zu Boden fällt; Platin- und Goldchlorid werden von der freien Säure nicht verändert. Gegen auflösliche Quecksilber- und Silbersalze verhält sich die Säure wie gegen die Oxyde. Erhitzt man sie unter Zusatz von Schwefelsäure mit Hyperoxyden, so werden diese in Oxydule und die Säure in Kohlensäure verwandelt.

Ameisensaure Salze. Die Ameisensäure bildet mit den Basen die ameisensauren Salze. Ihre Verwandtschaft zu den Basen übertrifft die der Essigsäure. Sie lassen sich leicht durch Sättigung der Säure mit den entsprechenden reinen oder kohlensauren Metalloxyden oder Metalloxydhydraten darstellen; sie sind ohne Ausnahme auflöslich. Ameisensaure Salze mit alkalischer Basis, das Ammoniaksalz ausgenommen, verwandeln sich, trocken erhitzt, unter Schwärzung in kohlensaure Salze, unter Entwicklung von brennbarem Gas; die ameisensauren Salze der schweren Metalloxyde hinterlassen unter Entwicklung von Kohlensäure, Kohlenwasserstoffgas und Wasser ein Gemenge von Kohle mit Oxyd oder reines Metall. Ameisensaure Salze im Ueberschuss mit Silber, Quecksilbersalzen, mit Platin- und Goldchlorid erwärmt, schlagen diese Metalle regulinisch unter Entwicklung von Kohlensäure nieder. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhalten sie sich wie die Ameisensäure; sie färben Eisenoxydsalze dunkelgelbroth.

Digitized by Google

Zusammensetzung einiger ameisensauren Salze.

Formel	Atomgewicht	Säure	Base	Wasser
$\bar{F}o\ N_2\ H_8\ O$	792,31	58,73	41,27	
$\bar{F}o\ Am + aq.$	792,31	58,73	27,06	14,20
$\bar{F}o\ Ag\ O$	1916,96	24,28	75,72	
$\bar{F}o\ Ba\ O$	1422,24	32,72	67,28	
$\bar{F}o\ Cd\ O$	1262,12	36,87	63,13	
$\bar{F}o\ Ca\ O$	821,37	56,66	43,34	
$\bar{F}o\ Ce\ O$	1140,05	40,82	59,18	
$\bar{F}o\ Cu\ O$	961,05	48,42	51,58	
$\bar{F}o\ Cu\ O + 4\ aq.$	1410,96	32,98	35,13	31,89
$\bar{F}o\ Fe\ O$	904,56	51,45	48,55	
$\bar{F}o\ Hg\ O$	1831,18	25,41	74,59	
$\bar{F}o\ Hg_2\ O$	3097,00	15,03	84,97	
$\bar{F}o\ K\ O$	1055,27	44,10	55,90	
$\bar{F}o\ Mg\ O$	723,71	64,30	35,70	
$\bar{F}o\ Mn\ O$	911,24	51,07	48,93	
$\bar{F}o\ Na\ O$	856,25	54,35	45,65	
$\bar{F}o\ Na\ O + 2\ aq.$	1081,21	43,04	36,15	20,81
$\bar{F}o\ Ni\ O$	935,03	49,77	50,23	
$\bar{F}o\ Pb\ O$	1859,85	25,02	74,98	
$\bar{F}o\ Sr\ O$	1112,64	41,82	58,18	
$\bar{F}o\ Zn\ O$	968,58	48,04	51,96	
$\bar{F}o\ Zn\ O + 2\ aq.$	1193,54	38,99	42,16	18,85

Ameisensaures Ammoniak. $\bar{F}o\ Am + aq.$ $\bar{F}o N_2 H_8 O$. Die Auflösung dieses Salzes wird beim Abdampfen unter Ammoniakverlust sauer; es kristallisirt in rechtwinklichen, vierseitigen, mit 4 Flächen zugespitzten Säulen; es ist sehr leicht im Wasser löslich und zerfliefst in feuchter Luft. Döbereiner hat die Beobachtung gemacht, dass dieses Salz, rasch in einer Retorte erhitzt, vollständig in Wasser und Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) zerfällt. Seinen Elementen nach enthält wasserfreies ameisensaures Ammoniak die Bestandtheile von 2 At. Blausäure und 3 At. Wasser.

$$\left.\begin{array}{l|l} \bar{F}o + Am & \\ 2\ C & 2\ N \\ 2\ H & \\ 3\ O & 6\ H \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} 2\ C + 2\ N \\ 2\ H \end{array}\right\} 2\ Cy\,H \\ \left.\begin{array}{l} \\ 3\ O + 6\ H \end{array}\right\} 3\ aq. \end{array}\right.$$

Man stellt diesen Versuch am besten in einer 5 — 6 Linien weiten und 18 bis 20 Zoll langen an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre an. 3 bis 4 Zoll vom verschlossenen Ende ist die Röhre unter einem stumpfen Winkel gebogen, damit das schmelzende Salz nicht nach der Oeffnung hin fliefsen kann. Die Oeffnung verbindet man vermittelst eines Korks und einer engeren Röhre mit einem Kühlapparat. Man bringt das wohlgetrocknete ameisensaure Ammoniak in den gebogenen Theil der weiten Röhre, so dass $^2/_3$ derselben leer

Digitized by Google

bleiben; man legt sie horizontal in einen Ofen und umgiebt den leeren Theil mit glühenden Kohlen; indem man nun nach und nach das Salz erhitzt, streichen seine Dämpfe durch die schwach glühende Röhre und werden vollständig zerlegt; in der Vorlage findet man eine sehr concentrirte Blausäure.

Das ameisensaure Ammoniak besitzt einen frischen, stechenden Geschmack, es schmilzt gegen 120° C. und zerlegt sich bei etwa 180° C. (*Pelouze*).

Ameisensaurer Baryt. $\bar{F}o\,BaO$. Kristallisirt leicht in durchsichtigen, glänzenden, an der Luft unveränderlichen Säulen, die Auflösung besitzt einen scharfen, bittern Geschmack, löst sich, nach Arvidson, in 4 Th. Wasser, und ist unauflöslich im Weingeist.

Ameisensaures Bleioxyd. $\bar{F}o\,PbO$. Wenn man eine gesättigte Auflösung von neutralem oder basisch-essigsaurem Bleioxyd in der Kälte mit Ameisensäure versetzt, so bilden sich nach einigen Minuten eine Menge von feinen, farblosen, sehr glänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln von ameisensaurem Bleioxyd. Das Salz enthält kein Kristallwasser, und bedarf 36 bis 40 Th. Wasser von 15° zu seiner Auflösung. Die Auflösung schmeckt süfs; es löst sich nicht im Weingeist.

Ameisensaures Ceroxydul. $\bar{F}o\,CeO$. Schwerlösliches, weifses, körnig-kristallinisches Pulver; verliert bei 120° sein Kristallwasser gänzlich; geräth bei 200° in eine Art von Kochen, ohne zu schmelzen, entwickelt Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas, und wird ohne Schwärzung zu kohlensaurem Ceroxydul. Bei stärkerer Hitze wird dieses zerlegt und zu gelbem Ceroxyduloxyd. Da ameisensaurer Kalk und Eisenoxyd im Wasser sehr leicht, das Ceroxydulsalz hingegen sehr schwer löslich ist, so lässt sich dies mit Vortheil benutzen, um reines Ceroxydul darzustellen. Vermischt man eine heifse concentrirte Lösung von Ceriumchlorid mit ameisensaurem Natron, so setzt sich das Salz als schwach rosenrothes kristallinisches Pulver nach dem Erkalten ab.

Ameisensaures Eisenoxydul. $\bar{F}o\,FeO$. Durch wechselseitige Zersetzung von ameisensaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul setzt die farblose Flüssigkeit beim Abdampfen an der Luft ein gelbes basisches Oxydsalz ab.

Ameisensaures Kadmiumoxyd. $\bar{F}o\,CdO$. Kristallisirt nach Göbel in Würfeln und Rhombenoctaedern, und ist leicht im Wasser löslich.

Ameisensaurer Kalk. $\bar{F}o\,CaO$. Dieses Salz ist in heifsem Wasser nicht viel löslicher, als in kaltem; aus diesem Grunde kristallisirt es am besten durch Abdampfen, wo es sich in kleinen, glänzenden, 6seitigen Säulen rindenartig absetzt. Die Auflösung besitzt einen scharfen, salzigen Geschmack. Das Salz verwittert bei gewöhnlicher Temperatur nicht; es löst sich nach Göbel in 10 Th. Wasser von 19°, und ist unlöslich im Weingeist.

Ameisensaures Kupferoxyd. $\bar{F}o\,CuO$. Grofse, sehr regelmäfsige, durchsichtige, hellblaue oder grünlichgelbe rhombische Säulen oder Tafeln; in 7 — 8 Th. Wasser, wenig in Weingeist löslich. Die Kristalle verwittern.

Ameisensaures Manganoxydul. $\bar{F}o\,MnO$. Kristallisirbar, nicht im Weingeist löslich.

Digitized by Google

Ameisensaure Magnesia. $\bar{F}o\ MgO$. Kristallisirt leicht in feinen Nadeln, schmeckt scharf und bitter. Die Kristalle sind luftbeständig, nach Göbel frei von Kristallwasser; in 13 Th. Wasser von 15°, nicht im Weingeist löslich.

Ameisensaures Natron. $\bar{F}o\ NaO + 2$ aq. Rhombische Säulen oder Tafeln; schmeckt scharf salzig, bitter; die Kristalle verlieren ihr Wasser beim Schmelzen unter Aufblähen, vollkommener im luftleeren Raume über Schwefelsäure; es ist leicht im Wasser, nicht im Weingeist löslich; zerfliefst an feuchter Luft. Vor dem Löthrohr mit Uran- und Molybdänsäure, schweren Metalloxyden, zusammengeschmolzen, werden die Oxyde reducirt (Göbel). Döbereiner bedient sich einer Auflösung dieses Salzes, um Silber und Quecksilber, Palladium und Platin aus ihren Auflösungen regulinisch zu fällen und von andern Metallen auf diese Weise zu scheiden.

Ameisensaures Nickeloxyd. $\bar{F}o\ NiO$. Grüne Nadeln; leicht löslich; enthalten Kristallwasser.

Ameisensaures Quecksilberoxyd $\bar{F}o\ HgO$ und Oxydul $\bar{F}o\ Hg_2O$. Feingeriebenes Quecksilberoxyd mit Ameisensäurehydrat in Berührung löst sich darin zu einer syrupähnlichen Flüssigkeit auf, und trocknet unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bei 0° zu einer weifsen, körnig kristallinischen, im Wasser leicht löslichen Masse ein. Bei der geringsten Erwärmung zerlegt sich dieses Salz in blendend weifses nadelförmiges Oxydulsalz unter Entwicklung von Kohlensäure und Freiwerden von Ameisensäure; Quecksilberoxyd löst sich in verdünnter Ameisensäure in der Kälte leicht und in Menge auf. Die klare Auflösung erstarrt unter den nämlichen Erscheinungen zu einer silberglänzenden, weichen Masse von Oxydulsalz. Letzteres lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe über Schwefelsäure leicht trocknen; es bildet, nach Göbel, vier- oder sechsseitige regelmäfsige Tafeln von Seidenglanz; in 520 Th. Wasser löslich, in Alkohol und Aether unauflöslich. Beim Erhitzen wird es unter schwacher Verpuffung in Metall, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Beim Kochen verdünnter Ameisensäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd erhält man Metall und Kohlensäure; die Ameisensäure wird vollkommen zerstört. Diese Zersetzungen lassen sich schärfer durch die folgenden Formeln darstellen. 4 At. ameisensaures Quecksilberoxyd $= 8C + 8H + 16O + 4Hg$ zerlegen sich in:

2 At. ameisens. Quecksilberoxydul	$=$	$4C$	$+ 4H$	$+ 8O$	$+ 4Hg$
1 At. Kohlensäure	$=$	$2C$	$+$	$4O$	
1 At. Ameisensäure	$=$	$2C$	$+ 2H$	$+ 3O$	
1 At. Wasser	$=$		$2H$	$+ O$	
		$8C$	$+ 8H$	$+ 16O$	$+ 4Hg$

2 At. ameisensaures Quecksilberoxydul zerlegte sich beim Kochen in Metall, Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser nach folgenden Verhältnissen:

$2\ \bar{F}o\ Hg_2O = 4C + 4H + 8O + 4Hg =$

2 At. Kohlensäure	$=$	$2C$	$+$	$4O$	
1 At. Ameisensäure	$=$	$2C$	$+ 2H$	$+ 3O$	
1 At. Wasser	$=$		$2H$	$+ 1O$	
4 At. Metall	$=$				$4Hg$
		$4C$	$+ 4H$	$+ 8O$	$+ 4Hg$

Digitized by Google

Ameisensaures Silberoxyd. $\bar{F}o\,AgO$. Durch die wechselseitige Zerlegung mäfsig concentrirter Auflösungen eines ameisensauren Alkali's und salpetersauren Silberoxyds; es scheiden sich sogleich oder nach einiger Zeit glänzendweifse kleine Kristalle ab, welche, nach Göbel, unter dem Microscop die Form geschobener 4seitiger oder 6seitiger Tafeln besitzen. Das ameisensaure Silberoxyd zerlegt sich schnell; bei Erwärmung sehr rasch in Metall, Kohlensäure und Ameisensäure.

Ameisensaurer Strontian. $\bar{F}o\,SrO$. Ausgezeichnet schöne, durchsichtige 6seitige Säulen; an der Luft unveränderlich; verlieren in der Wärme, ohne zu zerfallen, Kristallwasser; nach Göbel 4 Atome.

Ameisensaure Thonerde. $\bar{F}o\,AlO$. Durch wechselseitige Zersetzung von ameisensaurem Baryt mit schwefelsaurer Thonerde; kristallisirt schwierig; zerfliefst. Die Auflösung lässt sich zum Kochen bringen ohne Zersetzung; setzt man derselben schwefelsaures Kali, Alaun etc. zu, so trübt sie sich beim Sieden, und der erzeugte Niederschlag löst sich in der Kälte wieder auf, durchaus wie essigsaure Thonerde.

Ameisensaures Zinnoxyd. $\bar{F}o\,SnO_2$. Man kann Auflösungen von Zinnchlorid mit ameisensaurem Natron in der Kälte ohne Zersetzung mischen; beim Erhitzen trübt sich die Mischung, wird dick, weifs, gallertartig, und der Niederschlag wird nach einiger Zeit kristallinisch.

Ameisensaures Zinkoxyd. $\bar{F}o\,Zn + 2aq$. Regelmäfsige, glänzende Würfel; entwickelt bei trockner Destillation ein durchdringend riechendes, brennbares Gas, und hinterlässt ein Gemenge von Oxyd und Kohle.

Ameisensäure. Scheidung von organischen Säuren. In einem Gemenge von organischen Säuren, in welchem man Ameisensäure aufzusuchen hat, wird durch Sättigung mit kohlensaurem Kalk und Aufkochen Oxalsäure, Traubensäure und Weinsäure abgeschieden, und äpfelsaurer, essigsaurer und ameisensaurer Kalk bleiben aufgelöst; wird diese Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt uud mit neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, so scheidet sich die Aepfelsäure als äpfelsaures Bleioxyd ab; wird die Flüssigkeit abgedampft und im concentrirten Zustande mit Alkohol vermischt, so wird ameisensaures Bleioxyd vollständig gefällt, und in der weingeistigen Mutterlauge ist essigsaures Bleioxyd enthalten. Als Erkennungsmittel der Ameisensäure wird ihr Verhalten zu Quecksilberoxyd benutzt. Siehe S. 299.

Amethyst (*Amethyste.— Quarz-hyalin violet*). Ein violetter, mehr oder weniger dunkler, zuweilen, aber sehr selten, auch rosenrother, und oft mit streifigen Zeichnungen versehener Bergkristall (wasserfreie Kieselerde), der seine Farbe einem geringen Mangangehalt verdankt, und deren Schönheit wegen als Schmuckstein benutzt wird. Seinen Namen hat er von ἀμέθυστος, d. h. trunkenlos, weil die Alten diesen Stein, als Amulet getragen, für ein Mittel gegen die Trunkenheit hielten. Siehe übrigens Bergkristall. Was man orientalischen Amethyst zu nennen pflegt, ist die violette Abänderung des Corunds oder Sapphirs (Thonerde).

Amiant s. Asbest.

Amianthoid oder Strahlstein; eine Abänderung der Hornblende. Siehe diese.

Digitized by Google

Amid. Chem. Zeichen: *Ad.* Mit diesem Namen bezeichnet man eine hypothetische Verbindung von 2 At. Stickstoff mit 4 At. Wasserstoff. Man kennt bis jetzt 4 Verbindungen des Amids: Kaliumamid, Natriumamid, Benzamid, Oxamid. Die erste Veranlassung zur Vermuthung, dass solche Verbindungen existiren, gab das Verhalten des Kaliums zum Ammoniakgas. Wenn man nämlich Kalium in einem Strom von trocknem Ammoniakgas zum Schmelzen erhitzt, so wird seine metallische Oberfläche mit einer dunkelgrünen Flüssigkeit bedeckt. Das Kalium scheint sein Volumen beträchtlich zu vermehren, unter einer ziemlich starken gegenseitigen Einwirkung entwickelt sich Wasserstoffgas, seine metallische Oberfläche nimmt immer mehr ab, bis es zuletzt verschwunden ist, und an seiner Stelle hat man nun eine klare, kaum gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weifsen oder grauen grofsblättrigen kristallinischen Salzmasse von Seidenglanz erstarrt. Dies ist das Kaliumamid. Seine Zusammensetzung ergiebt sich aus der Menge von Wasserstoffgas, die bei seiner Bildung frei wird, und aus seinen Zersetzungsproducten mit Wasser. Gay-Lussac und Thénard haben gefunden, dass das Kalium bei seiner Verbindung mit Ammoniak aus letzterem genau so viel Wasserstoff abscheidet, als sich entwickeln würde, wenn man dieselbe Menge Kalium mit Wasser zusammengebracht hätte. Sie haben ferner ausgemittelt, dass das gebildete Amid mit Wasser in Kaliumoxyd (Kali) und in Ammoniak zerfällt, ohne dass hierbei sonst ein Product bemerkt wird. Daraus geht denn mit Gewissheit hervor, dass 1 At. Kalium aus dem Ammoniak 2 At. Wasserstoffgas abscheidet, und dass das Kaliumamid aus 1 At. Kalium, 2 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff bestehen muss. Addirt man zu den Bestandtheilen von 1 At. Kaliumamid die Elemente von 1 At. Wasser, so erhält man 1 At. Kaliumoxyd und 2 At. Ammoniak nach folgendem Schema:

K	$N_2 H_4$ Kaliumamid
O	H_2 Wasser
Kaliumoxyd	Ammoniak

Die ebenerwähnte Zersetzung ist für eine jede Verbindung, die man mit Amid bezeichnet, charakteristisch; sie muss, wenn sie sich auf Kosten der Bestandtheile des Wassers zerlegt, auf der einen Seite die Bildung eines Oxyds oder einer höheren Oxydationsstufe, und auf der andern die Bildung von Ammoniak veranlassen. Das Natrium bildet, so wie das Kalium, ein Natriumamid. Berzelius hat zuerst auf diese Klasse von Körpern nach der Entdeckung des Oxamids und Benzamids aufmerksam gemacht. Der Name Amid ist von Oxamid abgeleitet. Aufser den beiden eben genannten hat man noch das Asparagin dazu gerechnet; allein neuere Analysen scheinen zu beweisen, dass dieser Körper fertig gebildetes Ammoniak in seiner Mischung enthält.

Nach den Untersuchungen von Kane ist der *Mercurius praecipitatus albus* der Pharmaceuten eine Verbindung von Quecksilberamid ($Hg + N_2 H_4$) mit Quecksilberchlorid ($Hg + 2 Cl$).

Wenn man zur Zusammensetzung des Oxamids und Benzamids die Bestandtheile von 1 At. Wasser addirt, so entsteht aus dem ersteren Kleesäure und Ammoniak, aus dem letzteren Benzoesäure und Ammoniak, nach dem folgenden Schema:

Digitized by Google

2 C O	$N_2 H_4$ Oxamid	Bz ($C_{14} H_{10} O_2$)	$N_2 H_4$ Benzamid
O	H_2 Wasser	O	H_2 Wasser
Kleesäure	Ammoniak	Benzoesäure	Ammoniak

Diese beiden Amide zerlegen sich mit Wasser nicht, aber bei Gegenwart von Säuren, die sich mit dem Ammoniak, oder von Alkalien, die sich mit den neu entstehenden Säuren verbinden können, werden sie sogleich auf die beschriebene Weise zersetzt.

Dumas rechnet zu den Amiden noch den Harnstoff, weil er sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, oder Schmelzen mit Kalihydrat in Kohlensäure und Ammoniak zerlegen lässt, und weil die Zusammensetzung des Harnstoffs in einer gewissen Beziehung zu der des Oxamids zu stehen scheint. Wenn man das Oxamid aus 2 C O + Amid zusammengesetzt betrachtet, so lässt sich der Harnstoff als C O + Amid ansehen; allein die letztere Formel ist wenig wahrscheinlich, wenn man die sonderbare Umsetzung der Elemente von 1 At. Cyansäurehydrat und 2 At. Ammoniak erwägt, welche vor sich gehen muss, um Kohlenoxyd und Amid (2 N + 4 H) zu erzeugen. Da man überdies weifs, dass das Cyansäurehydrat in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt, wenn es mit Wasser in Berührung gebracht wird, so bedarf gerade die Bildung dieser Producte aus dem Harnstoff durch die Einwirkung von Schwefelsäure oder Kali der Hypothese von Dumas nicht. Immer ist aber seine Ansicht von Interesse, insbesondere da man weifs, dass das Oxamid bei seiner Zersetzung durch die Wärme zur Bildung von Cyansäure und Ammoniak, und somit zu Harnstoff, Veranlassung giebt.

Versuche zur Isolirung der hypothetischen Verbindung, die man Amid nennt, sind ohne Erfolg gewesen. Wenn Kaliumamid in Cyangas geschmolzen wird, so entsteht Cyankalium; es entwickelt sich Stickgas und Ammoniak unter Aufbrausen, und es scheidet sich eine braune Materie ab; mit Schwefel zusammengeschmolzen, entsteht unter einer Feuererscheinung Schwefelkalium mit heftiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Ammoniak; in Chlorgas entzündet sich das Kaliumamid mit lebhafter Feuerentwicklung, es entsteht Salmiak und Chlorkalium.

Amidin s. Amidon.

Amidon. Nach den Untersuchungen von Fritzsche bestehen die Stärkmehlarten aus Körnern von unregelmäfsiger Form, deren Masse aus concentrischen Schichten einer eigenthümlichen Substanz gebildet ist, welche Payen Amidone nennt, Wir haben den Namen Amidon zur Bezeichnung derselben beibehalten. Nur die oberste Schicht der Stärkekörner, welche das Amidon wie eine Hülle umgiebt, ist von besonderer Beschaffenheit; sie ist in kochendem Wasser unlöslich, wird davon nicht verändert, und schützt das Amidon in der Stärke vor der Einwirkung des kalten Wassers. Das Amidon beträgt 99½ pCt. von dem Gewicht der Stärke; von dem fehlenden ½ pCt. drücken $^1/_{10}$ das Gewicht der äufseren Hülle und $^2/_{10}$ das Gewicht von einem eigenthümlichen Oel aus. In Beziehung auf die Darstellung und das Verhalten des Amidons ist zu bemerken, dass hier vorzugsweise dasjenige Amidon in Betracht gezogen ist, was den wesentlichen Bestandtheil der Kartoffel- und Getreidestärke ausmacht.

Digitized by Google

Man erhält das Amidon auf folgende Weise:

1) 1 Theil Stärke wird mit 100 Th. Wasser unter beständigem Umrühren einige Minuten lang gekocht, filtrirt und die klare durchlaufende Flüssigkeit zur Trockne abgedampft.

2) Kartoffel- oder Getreidestärke wird in einem Mörser mit etwas Wasser zu einem zusammenhängenden Brei gestofsen, sodann mit kaltem Wasser ausgezogen, und die klare abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne gebracht.

3) Man kann auch gewöhnlichen frischbereiteten Stärkekleister mit kaltem Wasser vertheilen und durch Filtriren und Abdampfen des Auszugs Amidon erhalten. Caventou, welcher es auf diese Weise darstellte, nannte es Amidin. Saussure zog zwei Jahre alten Stärkekleister zuerst mit kaltem und nachdem dies nichts mehr auflöste mit kochendem Wasser aus, und nannte den zur Trockne gebrachten Auszug ebenfalls Amidin.

Reines Amidon, in dünnen Schichten eingetrocknet, bildet durchscheinende, elastische, zähe und leichtzerbrechliche Blätter; es ist geschmack- und geruchlos, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; in feuchter Luft zieht es 20 — 25 pCt. Wasser an, schwillt auf und bleibt durchscheinend, elastisch und leicht zerbrechlich.

Das Amidon ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich; aber sein Verhalten zum Wasser ist so eigenthümlich, dass eine Menge der widersprechendsten Ansichten daraus hervorgegangen sind. Es quillt nämlich in kaltem Wasser, schneller in heifsem Wasser, auf, und vertheilt sich darin in Gestalt von gallertartigen, durchsichtigen Flocken von so grofser Feinheit, dass sie selbst durch die feinsten Filter gehen. Die schleimige Flüssigkeit, die man auf diese Weise erhält, besitzt alle Eigenschaften einer wirklichen Auflösung, ohne es in der That zu seyn.

Wenn man diese Flüssigkeit abdampft, gleichgültig, ob es in der Wärme, an der Luft oder im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur geschieht, so verliert sich in dem Grade, wie sie concentrirter wird, ihre schleimige Beschaffenheit; bis zur Hälfte abgedampft, wird die Flüssigkeit opalisirend, und auf ein Filter gebracht geht sie nur äufserst langsam hindurch, während auf dem Papier eine Menge feiner, durchsichtiger Flocken zurückbleiben; bis zur Syrupconsistenz gebracht und erkaltet, gesteht sie zu einer durchscheinenden gallertartigen Masse. Wird diese Masse zwischen Leinewand gepresst, so bleiben in dem Tuch eine Masse gallertartiger durchscheinender Flocken, die sich in kaltem und kochendem Wasser nicht mehr in dem Grade wie vorher vertheilen, und die bei dem Pressen durchgelaufene klare Flüssigkeit liefert, concentrirt und erkaltet, neuerdings eine Gallerte, welche immer wieder die nämlichen Erscheinungen darbietet, wenn man sie auf dieselbe Art behandelt.

Das durch Ausziehen von zerriebener Stärke mit kaltem Wasser bereitete Amidon vertheilt sich mit Wasser von 65 — 70° vollkommen zu einer klaren, durchscheinenden Flüssigkeit. Hängt man es aber, in Leinewand eingebunden, in ein Gefäfs mit kaltem Wasser, so bleibt die gröfste Menge davon als gallertartige Masse in der Leinewand zurück, und man sieht, dass nur ein kleiner Theil seine vollkommene Zertheilbarkeit behalten hat.

Die feinen Flocken des aufgequollenen Amidons verlieren bei der Entfernung des Wassers durch Abdampfen theilweise ihre Fähigkeit, sich so zu vertheilen, dass sie eine Art von Auflösung bilden, ohne übri-

Digitized by Google

gens das Vermögen, Wasser aufzusaugen und damit gallertartig aufzuquellen, einzubüfsen; sie erleiden eine Art von Gerinnung. Durch langes, anhaltendes Kochen wird das Amidon übrigens wesentlich geändert, und nimmt die Eigenschaften eines Gummi's an.

Die besonderen Erscheinungen, welche die Stärkearten bei Behandlung mit heifsem Wasser darbieten, erklären sich leicht aus dem obenangeführten Verhalten des Amidons zum Wasser.

Wenn man Kartoffel- oder Getreidestärke mit Wasser erwärmt, so wird das Gemenge bei 65 — 70° dick und schleimig, und bei einer nicht zu grofsen Menge Wasser gesteht es nach dem Erkalten zu einer zähen oder zitternden, durchscheinenden oder undurchsichtigen, weichen Gallerte, zu dem sogenannten Stärkekleister; er ist ein Gemenge von mehr oder weniger aufgequollenem Amidon und den äufseren, im Wasser unveränderlichen Hüllen der Stärkekörner. Vertheilt man den Stärkekleister in sehr vielem kalten Wasser und filtrirt, so fliefsen die feinsten aufgequollenen Amidontheilchen mit dem Wasser durch das Filter hindurch, und die gröberen Flocken bleiben als Gallerte auf dem Filter zurück.

Kocht man 1 Th. Stärke in 100 Th. Wasser und lässt erkalten, so setzen sich in der Ruhe die gröberen, unvollkommen vertheilten Flocken des Amidons mit den weifseren Hüllen zu Boden, und die darüberstehende klare Flüssigkeit enthält die feinsten Flocken vertheilt, ohne, wie bemerkt, aufgelöst zu seyn.

Wird Stärke mit wenig Wasser zerrieben, so dringt das Wasser, indem die äufseren Hüllen zerrissen werden, in das Innere der Stärkekörner ein, es lösen sich die aufgequollenen feinsten Flocken des Amidons ab, und zertheilen sich in dem Wasser.

Ueber die chemische Natur des Amidons, welches die Hauptmasse der Stärkearten ausmacht, sind die Chemiker nie in Zweifel gewesen. Man besitzt keine zuverlässige Analyse des reinen Amidons, allein seine Zusammensetzung kann von der der reinen Stärke, welche mit Gewissheit bekannt ist, nicht sehr verschieden seyn.. Die mikroskopischen Untersuchungen Raspails haben zuerst zu der Meinung Veranlassung gegeben, dass ein Theil der Stärkekörner aus einem in kaltem Wasser leichtlöslichen Gummi bestände. Die Untersuchungen von Fritzsche haben diese Ansicht widerlegt, und seine Versuche über die physische Beschaffenheit der Stärkekörner und ihr Verhalten zum kalten und heifsen Wasser stimmen so sehr mit den letzten Arbeiten Payens überein, dass jeder Zweifel dadurch beseitigt wird. Wir verweisen übrigens hinsichtlich des besonderen Verhaltens jeder einzelnen Stärkeart auf den Artikel Stärke.

Guerin Varry betrachtet die Stärkearten zusammengesetzt aus einer in kaltem und heifsem Wasser vollkommen löslichen Substanz, die er Amidine (60,45 pCt.) nennt, und aus einer unauflöslichen Materie, die sich in gallertartigen Flocken beim Abdampfen etc. der Auszüge von Stärke und Stärkekleister abscheidet, und die durch das Amidine auflöslich gemacht würde; er nennt letzteren Amidin soluble (39,55 pCt.) Beide verhalten sich vollkommen gleich gegen Jod, und geben mit Schwefelsäure die nämlichen Producte; auch ist in ihrer chemischen Zusammensetzung kein Unterschied. Wir betrachten Beide als reines Amidon, verschieden in seinem Cohäsions- oder Aggregatzustand. Die gallertartigen Flocken, welche beim Kochen von Stärke mit viel Wasser

Digitized by Google

sich beim Erkalten absetzen, betragen 2,94 pCt. G. V. nennt sie *Amidin tégumentaire;* er hält sie für identisch mit dem *Amidin soluble,* was sie in der That, bis auf die äufseren Hüllen der Stärkekörner, welche damit gemengt sind, auch seyn mögen.

Wir wollen nun das Verhalten des Amidons zu einigen andern chemischen Verbindungen angeben, und, um weitläufige Umschreibungen zu vermeiden, bezeichnen wir mit Amidonlösung die klare, farblose Flüssigkeit, welche man erhält, wenn Stärke in vielem Wasser gekocht und filtrirt wird; unter geronnenem Amidon verstehen wir die gallertartigen Flocken, welche sich aus der ebenerwähnten Lösung beim Abdampfen und Erkalten absetzen, oder auch den gewöhnlichen Stärkekleister. Wir bemerken ausdrücklich, dass wir es ganz unentschieden lassen, ob das, was hier Lösung genannt ist, in der That eine wahre Auflösung ist oder nicht.

Wird eine Amidonlösung mit einer Auflösung von Jod vermischt, so entsteht eine dunkelblaue, ganz durchsichtige Flüssigkeit, welche mit derselben Farbe beim Filtriren durch die Poren des Papiers geht. Vermittelst guter Mikroskope lässt sich erkennen, dass die blaue Farbe durchsichtigen Flocken angehört, welche in einer farblosen Flüssigkeit schwimmen. Wenn man diese Flüssigkeit mit gallertartiger Thonerde, mit frisch niedergeschlagenem phosphorsaurem Kalk oder mit im Wasser vertheilter Hausenblase vermischt, so schlägt sich die entstandene Verbindung von Jod mit Amidon damit nieder, und die oben aufschwimmende Flüssigkeit ist farblos: ein Beweis, dass das Jodamidon im Wasser nur fein zertheilt und nicht aufgelöst gewesen ist. Alle Säuren und die meisten Salze haben auf diese blaue Flüssigkeit eine ähnliche Wirkung, indem sie eine Art Gerinnung der blauen Flocken und Scheidung derselben von der Flüssigkeit, worin sie schwimmen, bewirken. Wasser, worin 0,0001 Chlorcalcium aufgelöst ist, mit seinem gleichen Volum der blauen Amidonlösung vermischt, veranlasst sogleich die Scheidung des Jodamidons in Gestalt eines blauen Netzwerks.

Eine möglicherweise von der ebenerwähnten verschiedene und innigere Verbindung von Jod mit Amidon erhält man nach Fritzsche, wenn man Stärkekleister bis zur vollkommenen Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und nach dem Filtriren mit einer Auflösung von Jod in Weingeist vermischt, und den Niederschlag auswäscht. Da er sich in reinem Wasser auflöst (oder vertheilt), so muss man das Auswaschen unterbrechen, wenn das Waschwasser tief dunkelblau gefärbt erscheint. Nach dem Trocknen ist das Jodamidon gummiartig, schwarzblau, sehr glänzend, leicht zerreiblich.

Das geronnene Amidon bildet mit Jodauflösung ebenso, wie die Stärke selbst, eine dunkelblaue Verbindung, die sich im Wasser nicht vertheilt.

Wird Jodamidon mit Wasser zum Kochen erhitzt, so verändert sich die blaue Farbe sogleich in eine gelbliche; es entweicht Jod, und nach dem Erkalten kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein. Durch anhaltendes Kochen kann alles Jod entfernt und die blaue Verbindung vollkommen zersetzt werden. Je mehr Jodamidon in der Flüssigkeit vorhanden ist, desto länger muss die Mischung erhitzt werden, wenn die blaue Verbindung ihre Farbe verlieren soll; ein Zusatz von Weingeist oder Wasser macht die Farbe alsdann schneller verschwinden. Nach Fritzsche tritt die Entfärbung dann erst ein, wenn alles Jod des Jod-

Digitized by Google

amidons bis auf diejenige Quantität verflüchtigt ist, welche in der vorhandenen Quantität Wasser löslich ist. Alkohol, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bewirken die Abscheidung des Jodamidons aus seiner kalten wässerigen Auflösung.

Beim anhaltenden Kochen der Amidonlösung oder bei längerer Berührung des Amidons mit Wasser giebt sie alsdann mit Jod keine blaue, sondern eine Purpurfarbe, indem sich in diesem Falle das Amidon, nach Caventou, in eine Art Gummi verwandelt.

Brom bringt mit Amidon eine ähnliche Verbindung von orangegelber Farbe hervor, aber sie wird beim Stehen an der Luft, und schon beim Trocknen, unter Verflüchtigung des Broms zersetzt.

Chlor scheint mit Amidon keine Verbindung zu bilden.

Die Säuren scheinen das Amidon in der Kälte vollkommen aufzulösen, ohne es im geringsten zu verändern. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure etc., zu Stärkekleister gebracht, machen ihn augenblicklich dünnflüssig; man erhält ein farbloses, klares, nicht schleimiges Liquidum. Beim Kochen dieser Auflösungen wird das Amidon in Traubenzucker (Stärkezucker) verwandelt. Die Schnelligkeit dieser Umwandlung hängt ab von der Menge der Säure und der Temperatur der siedenden Mischung. Nach den Versuchen von Brunner geben 100 Th. Stärke 107,01 Th. trocknen Zucker. Siehe Stärke und Zucker.

Die Alkalien, selbst in concentrirter Auflösung, mit Amidon gekocht, äufsern darauf keine zersetzende Einwirkung.

Eine klare Amidonlösung wird durch Baryt- und Kalkwasser in dicken weifsen Flocken gefällt, welcher Niederschlag sich bei Ueberschuss von diesen Basen und Zusatz von wenig Wasser wieder vollkommen auflöst. Beim trocknen Erhitzen von Stärke mit einem grofsen Ueberschuss von Kalk soll sich, nach Fremy, Essiggeist (*Acetone*) und ein anderer flüssiger Körper bilden, den er *Metacetone* nennt. S. Stärke.

Basisch essigsaures und basisch salpetersaures Bleioxyd geben mit Amidonlösung einen dicken weifsen, im Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher, nach Berzelius, 28 pCt. Bleioxyd enthält.

Setzt man der Amidonlösung vor der Vermischung mit basisch salpetersaurem Bleioxyd Ammoniak zu, so enthält der Niederschlag ungefähr gleiche Gewichtstheile Amidon und Bleioxyd.

Eine Amidonlösung wird durch Alkohol in dicken Flocken coagulirt; nach der Entfernung des Weingeistes ist das Amidon im Wasser wieder vollkommen vertheilbar.

Auf ähnliche Art verhält sich eine Auflösung von Gerbesäure (Gerbestoff). Der Niederschlag ist anfangs milchig, und ein Theil davon setzt sich nach einigen Tagen als zähe Masse zu Boden, welche in der Wärme in der Flüssigkeit wieder löslich ist.

Das Amidon erfährt durch eine Substanz, welche in der Gerste durch den Keimungsprocess gebildet wird, und die Payen *Diastase* genannt hat, eine sehr merkwürdige Veränderung.

Erhitzt man in einer Abkochung von frischgekeimter Gerste (1 Th. Gerste auf 16 Wasser) Kartoffel- oder Weizenstärke, so entsteht anfänglich ein dicker Kleister, welcher nach einigen Augenblicken dünnflüssig wie Wasser wird; diese Flüssigkeit ist durch die Hüllen der Stärkekörnchen, die als Flocken darin herumschwimmen, getrübt, beim Filtriren erhält man sie klar und farblos. Die Verwandlung des Amidons ist vollendet, wenn die Flüssigkeit so lange einer Temperatur von

Digitized by Google

70 — 75° ausgesetzt gewesen ist, bis sie mit Jod keine blaue Farbe mehr erzeugt. Sie enthält alsdann kein Amidon mehr, wird also auch durch Bleiessig, Gerbestoff und Barytwasser nicht mehr getrübt; sie schmeckt süfs, enthält eine besondere Zuckerart (s. Amidonzucker) und ein eigenthümliches Gummi (s. Amidongummi), deren Gewicht zusammengenommen dem Gewicht der angewandten Stärke gleich ist. Nach Guerin Varry ändert sich mit der Menge der gekeimten Gerste, die man hierbei anwendet, die Quantität des erzeugten Zuckers. So z. B. lieferten 100 Th. Stärke, 1000 Th. Wasser und 1,7 Th. Diastase 17,58 Th. Zucker; 100 Th. Stärke in Kleister verwandelt, mit 39 Th. Wasser vermischt, geben mit einer Auflösung von 6,13 Th. Diastase in 40 Th. Wasser 86,91 Zucker. Dubrunfaut erhielt bei Anwendung von 25 Th. gekeimter Gerste und 45 Th. Wasser 90 pCt. Zucker. Bei dieser Umwandlung entwickelt sich kein Gas, und aus der Luft wird nichts aufgenommen; sie geht im luftleeren Raume eben so gut von statten, ja sie geht selbst bei gewöhnlicher Temperatur und bei 0° vor sich. Bei — 12° und — 5° ist keine Veränderung bemerklich.

Mit Amidonlösung oder mit geronnenem Amidon ist der Erfolg derselbe, nur dass die Zucker und Gummi haltende Flüssigkeit gleich von Anfang an klar und farblos ist.

Die nämliche Verwandlung erleidet der Stärkekleister (Amidon), wenn er Jahre lang im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt wird (Saussure).

Unter dem Namen *Dextrin* wird in Frankreich das Product einer unvollkommenen Einwirkung von Gerstenmalz auf Kartoffelstärke in Gestalt einer durchsichtigen oder durchscheinenden Masse, oder als dicker Syrup, der als Nahrungsmittel etc. dient, in den Handel gebracht. Neben Amidonzucker und Gummi enthält das Dextrin noch eine beträchtliche Portion unverändertes Amidon (s. Dextrin).

Amidonzucker. Zu Ende des vorhergehenden Artikels ist erwähnt worden, dass das Amidon, mit einer Abkochung von Gerstenmalz hinreichend lange Zeit auf 70 — 75° erhitzt, vollkommen in eine süfse, zuckrige Materie und in ein besonderes Gummi verwandelt wird. Dampft man die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines schwachen Syrups ab, und vermischt sie nun mit Weingeist von 95 pCt., so löst sich der Zucker auf; das Gummi setzt sich als weiche Masse zu Boden. Man erhält den Zucker rein, wenn man den Weingeist der geistigen Auflösung durch Destillation und anhaltendes Erhitzen des Rückstandes bei 60 — 70° entfernt. Durch Behandeln mit Kohlenpulver kann er entfärbt werden. Dieser Zucker ist identisch mit dem Traubenzucker. Siehe diesen Artikel.

Nimmt man schwächeren Weingeist zur Trennung des Zuckers von der Stärke, so erhält man einen unkristallisirbaren, zähen Syrup, der auf keine Weise zur Kristallisation zu bringen ist.

Amidongummi. Die durch Weingeist, wie in dem vorhergehenden Artikel beschrieben ist, von dem Amidonzucker geschiedene weiche Masse ist Amidongummi. Man erhält es rein, wenn es mehrmals im Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wird; an der Luft trocknet es zu einer zähen, zerbrechlichen, durchsichtigen Masse aus; seine Auflösung im Wasser ist etwas schleimig, geschmacklos; erhitzt man es trocken von 125 — 150°, so verliert es Wasser und wird gelb; es löst sich in ge-

Digitized by Google

ringer Menge in Weingeist von 88 pCt., ist unlöslich in stärkerem und Aether; aus seiner wässerigen Lösung wird es durch starken Weingeist gefällt. Es unterscheidet sich von dem arabischen Gummi, insofern es durch Bleiessig und durch Kieselfeuchtigkeit nicht niedergeschlagen wird. Beim Kochen der Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure wird es vollständig in Zucker verwandelt, und giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure. Durch weitere Erwärmung bei 60° mit gekeimter Gerste oder Diastase wird ein Theil davon, wie die reine Stärke, in Zucker verwandelt. Ist eine gewisse Portion Zucker in der Flüssigkeit vorhanden, so scheint diese Wirkung aufzuhören.

Bei schwachem Rösten der Stärke, bis ihre Farbe gelbbraun geworden ist, wird sie in kaltem Wasser beinahe vollständig löslich, und ist in Gummi, identisch mit dem ebenbeschriebenen, verwandelt. Die Abweichungen, die es gegen Jod und Bleisalze zeigt, sind unverändertem Amidon zuzuschreiben. Von der nämlichen Beschaffenheit scheint das Gummi zu seyn, welches sich durch Selbstzersetzung des Stärkekleisters, oder durch lange anhaltendes Kochen des Amidons mit Wasser, oder durch schwaches Erhitzen von Amidon mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th Säure 12 Th. Wasser) bildet.

Ammelid. Formel: $C_6 N_9 H_9 O_3$ (? J. L.).

Zusammensetzung:

		in 100	gefunden		
6 At. Kohlenstoff	458,622	28,4444	27,5985	27,4613	27,5516
9 At. Stickstoff	706,662	49,4102	47,9431	47,7024	47,8845
9 At. Wasserstoff	57,058	3,5388	3,5833	3,6149	3,6396
3 At. Sauerstoff	300,000	18,6066	20,8761	21,2214	20,9098
1 At. Ammelid .	1612,342				

Löst man Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auf, so werden diese Verbindungen, unter Mitwirkung der Bestandtheile des Wassers, zerlegt in Ammelid und in Ammoniak. Das Ammelid bleibt in der Säure aufgelöst, und kann daraus durch Weingeist und durch kohlensaure Alkalien in Gestalt eines weifsen, dicken Niederschlags erhalten werden, den man durch Auswaschen reinigt.

Das Ammelid ist ein glänzend-weifses Pulver, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Säuren und ätzenden fixen Alkalien; es geht mit Säuren Verbindungen ein, die durch Wasser vollständig zerlegt werden. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erleidet es keine Veränderung.

Trocken erhitzt, entwickelt sich Cyansäurehydrat, es sublimirt eine kristallinische Substanz; der Rückstand wird citrongelb und zerlegt sich bei weiterem Erhitzen in Stickgas und Cyangas.

Mit Kalihydrat geschmolzen, zerlegt es sich in Cyansäure und Ammoniak, deren Bestandtheile im Verhältniss von wasserfreiem sauren cyansauren Ammoniak darin enthalten sind.

Digitized by Google

Ammelin. Formel: $C_6 N_{10} H_{10} O_2$

Zusammensetzung:

		in 100
6 At. Kohlenstoff	458,622	28,5553
10 At. Stickstoff	885,180	55,1102
10 At. Wasserstoff	62,398	3,8848
2 At. Sauerstoff	200,000	12,4517
1 At. Ammelin	1606,200	

Ammelin wird aus Melam, durch Behandlung mit Säuren und Alkalien, gebildet. Kocht man Melam bis zur vollständigen Auflösung mit Kalilauge, so zerlegt es sich in Melamin und Ammelin. Letzteres kann aus der alkalischen Flüssigkeit durch Sättigen mit Essigsäure niedergeschlagen werden.

Man kann auch Ammelin neben Melamin erhalten, wenn man Melam durch Kochen in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auflöst und durch kohlensaures Natron fällt. Das nach beiden Methoden erhaltene Ammelin wird durch Auflösen in Salpetersäure und Umkristallisiren des salpetersauren Salzes gereinigt.

Man erhält das reine Ammelin durch Fällung einer sauer gemachten Auflösung von salpetersaurem Ammelin mit kohlensauren Alkalien, Auswaschen und Trocknen des dicken weifsen Niederschlags, als ein blendend weifses, seidenglänzendes Pulver, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, leichtlöslich in Säuren und ätzenden Alkalien; es geht mit verdünnten Säuren kristallisirbare Verbindungen ein, und wird durch Erwärmen oder Kochen mit concentrirter Schwefelsäure in Ammoniak und Ammelid zersetzt. Es wird nämlich Stickstoff und Wasserstoff im Verhältniss von 1 At. Ammoniak entzogen, während an seine Stelle 1 At. Wasser tritt.

Beim trocknen Erhitzen und gegen Kalihydrat verhält es sich wie Ammelid; unter Zutritt von 1 At. Wasser entstehen aus 1 At. Ammelin 3 At. Cyansäure, die mit dem Kali verbunden bleibt, und 4 At. Ammoniak.

Ammelinsalze. Durch Auflösung des Ammelins in verdünnten Mineralsäuren und Abdampfen erhält man leicht kristallisirbare, sauer reagirende Verbindungen, welche, trocken mit Wasser übergossen, sich theilweise zerlegen unter Zurücklassung von Ammelin.

Ammelin, salpetersaures. Durch Auflösen von Ammelin in Salpetersäure, Abdampfen etc. erhält man grofse quadratische, sehr glänzende Säulen, welche sauer reagiren und durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure keine Zersetzung erleiden. Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung breiartig; es entwickelt sich Salpetersäure und die Zersetzungsprodurte von salpetersaurem Ammoniak, und es bleibt Ammelid.

Das salpetersaure Ammelin enthält gleiche Atomgewichte Ammelin, Salpetersäure und Wasser; seine Auflösung im Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen glänzend-kristallinischen, in heifsem Wasser löslichen Niederschlag, welcher 1 At. Ammelin, 1 At. Salpetersäure und 1 At. Silberoxyd enthält.

Digitized by Google

Ammoniak (Flüchtiges Laugensalz. — *Ammoniacum.* — *Ammoniaque*). Formel: $H_6 N_2$. $H_3 N_1 — H_2$.

Zusammensetzung:

6 At. Wasserstoff	= 37,4388	17,456
2 At. Stickstoff	= 177,0360	82,544
1 At. Ammoniak	= 214,4748	100,000

Eigenschaften. Das Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, von höchst stechendem Geruch und laugenartigem Geschmack; sein specifisches Gewicht ist nach directen Wägungen von Davy 0,590, von Thomson 0,5931, von Biot und Arago 0,59669 gefunden worden. Da 1 Volum des Gases, wie sich später ergeben wird, 1½ Volum Wasserstoff und ½ Volum Stickstoff enthält, so berechnet sich sein specifisches Gewicht zu 0,5912; denn setzt man das Gewicht eines Volums atmosphärischer Luft = 1,0000, so wiegen

1½ Volum Wasserstoff	0,1032
½ Volum Stickstoff	0,4880
1 Volum Ammoniak	0,5912

1000 C.C. wiegen daher bei 0° C. und 0,76 M. Barometerstand 0,76802 Grammen. Es ist nicht fähig, das Leben zu unterhalten, eben so wenig das Verbrennen; in grofsen Massen, oder wenn es aus einer feinen Oeffnung in Sauerstoff strömt, lässt es sich entzünden; bringt man ein brennendes Licht an die Oberfläche des in einem Cylinder befindlichen Ammoniaks, so vergröfsert sich die Flamme und nimmt eine gelbliche Farbe an vom mitverbrennenden Ammoniak; bei dem Verbrennen bildet sich Wasser und der Stickstoff wird frei. Lässt man durch dasselbe anhaltend elektrische Funken schlagen, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt, wobei sich das Volum verdoppelt; dieselbe Zersetzung erfährt es, wenn es durch eine glühende Porzellanröhre, die mit Porzellanstücken, oder noch besser mit Platindraht, gefüllt ist, geleitet wird; hierbei werden auf 1 Vol. Stickstoff 3 Vol. Wasserstoff frei. Bei — 40° verliert das Ammoniak die Gasgestalt und wird tropfbarflüssig; dasselbe geschieht in höheren Temperaturen durch Druck, welcher nach Faraday's und Niemann's Versuchen bei 10 — 12° C. 6 — 7 Atmosphären betragen muss. Um diese Condensation zu bewerkstelligen, bringt man Silberchlorid-Ammoniak in den längeren Schenkel einer sehr starken, zu einem spitzen Winkel gebogenen Glasröhre. Nach dem Zuschmelzen des kürzeren Schenkels hält man diesen kühl, während man den längeren, in welchem sich das Silberchlorid-Ammoniak befindet, gelinde erwärmt. Bei 38° schmilzt diese Verbindung, bei etwas höherer Temperatur giebt sie alles Ammoniak als Gas ab, und dieses verdichtet sich durch den eigenen Druck in dem kalt gehaltenen kürzeren Schenkel. Ist der Apparat gleichförmig erkaltet, so geht das Ammoniak aus dem kürzeren Schenkel unter Aufwallen in Gasgestalt in den längeren zurück, indem es hier von dem Chlorsilber wieder absorbirt wird. Das flüssige Ammoniak ist farblos, sehr dünnflüssig, bricht das Licht stärker als Wasser, und besitzt ein specifisches Gewicht von 0,76. Vom Wasser wird das gasförmige Ammoniak sehr stark absorbirt; 1 Vol. des ersteren nimmt bei gewöhnlicher Temperatur 670 Vol. des letzteren auf, also fast sein halbes Gewicht: die Auflösung des Ammoniaks im Wasser führt den Namen Ammoniakflüssigkeit (s. diese). Alkohol und Aether absorbiren

Digitized by Google

das Ammoniak ebenfalls. Seinem chemischen Charakter nach gehört das Ammoniak zu den Basen, es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet damit Salze (s. Ammoniaksalze). Es färbt Curcumapapier stark braun, geröthetes Lackmuspapier wieder blau, die Reactionen verschwinden aber an der Luft wegen Verflüchtigung desselben; hierdurch unterscheidet es sich schon von dem Kali, Natron und Lithion, welchen es am nächsten steht, und von den übrigen im Wasser auflöslichen Basen: Kalk, Baryt, Strontian und der Talkerde.

Darstellung. Man mengt einen Theil fein pulverisirten Salmiak (Chlorwasserstoff-Ammoniak) mit 2 Theilen ebenfalls fein pulverisirten Kalk schnell und möglichst innig, und bringt dies Gemenge in eine tubulirte gläserne, porzellanene oder eiserne Retorte, die durch ein Sandbad oder über Kohlenfeuer erhitzt werden kann. Diese Retorte verbindet man mit einer kleinen tubulirten Vorlage, in welcher sich das mit dem Ammoniakgas etwa übergehende Chlorwasserstoff-Ammoniak, kohlensaure Ammoniak und der Wasserdampf gröfstentheils verdichten. Aus der Vorlage leitet man das Gas zur vollständigen Befreiung vom Wasser durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre (Chlorcalcium ist nicht anwendbar, weil es das Ammoniak absorbirt), und aus dieser in den mit Quecksilber gefüllten pneumatischen Apparat. Zu Anfang der Operation hat man nur schwache Hitze zu geben nöthig; gegen das Ende muss das Feuer verstärkt werden. Sehr starke Hitze ist aber zu vermeiden, weil das Ammoniak dann gewöhnlich mit Empyreuma aus dem Salmiak verunreinigt wird. Das übergehende Gas ist als rein anzusehen, wenn eine mit demselben angefüllte und unter Wasser geöffnete Röhre ganz mit diesem sich anfüllt, also das Gas vollständig absorbirt wird. Will man nur kleine Mengen Ammoniak darstellen, so kann die Vorlage entbehrt werden. Der Vorgang bei der Darstellung des Ammoniaks ist höchst einfach. Der Salmiak besteht aus Chlorwasserstoff und Ammoniak, oder Chlor und Ammonium; giebt man Kalk (Calciumoxyd) hinzu und erhitzt das Gemisch, so entsteht Chlorcalcium und Wasser, und Ammoniak wird in Freiheit gesetzt; letztere beide entweichen, ersteres bleibt in der Retorte neben dem etwa im Ueberschuss zugesetzten Kalk zurück..

Vorkommen und Entstehung. Wegen der grofsen Flüchtigkeit und der basischen Natur kann sich das Ammoniak im reinen Zustande nicht in bedeutender Menge in der Natur finden; die Ausdünstungen mehrerer Pflanzen, z. B. von *Chenopodium foetidum*, und vieler Thiere, namentlich der Pferde, enthalten Ammoniak. In Verbindungen, besonders in Salzen, wird dasselbe ziemlich häufig angetroffen; so als vulkanischer Salmiak, in eisenoxydhaltigem Thon, Eisenoxyden, in vielen Pflanzen, vorzüglich in den narcotischen, in den meisten flüssigen und festen nomalen und anomalen Secretionen und Excretionen des thierischen Körpers. Fast keine andere chemische Verbindung kann sich unter so mannichfaltigen Umständen und Verhältnissen bilden als das Ammoniak. Es ist ein Product der Fäulniss und der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper; es entsteht bei der Zersetzung der Blausäure und mehrerer Blausäure oder Cyan enthaltenden Verbindungen; ferner wenn Eisenoxydul oder Manganoxydul für sich oder in Mineralien unter Wasserzersetzung an der Luft höher oxydirt werden; beim Auflösen mehrerer Metalle namentlich des Zinnes und Eisens in Salpetersäure, bei der Gährung, bei der Reduction des Platins aus seiner Auflösung in Königswasser als Platinmohr durch Aetzkali, Weingeist, Licht, bei dem Zusam-

Digitized by Google

mentreffen von Salpetersäure und Schwefelwasserstoff, und überhaupt bei der Zersetzung vieler Stickstoffverbindungen durch andere Körper. Ist bei diesen Entstehungsweisen des Ammoniaks eine freie Säure zugegen, so wird das entstandene Ammoniak natürlich von dieser sogleich gebunden.

Mengt man Wasserstoff und Stickstoff in dem Verhältniss, in welchem sie im Ammoniak enthalten sind, so erfolgt keine Vereinigung, selbst wenn das Gasgemisch einem Drucke von 50 Atmosphären ausgesetzt wird; setzt man dem Gemisch aber noch Wasserstoff und Sauerstoff zu, so entsteht beim Verbrennen desselben durch den elektrischen Funken salpetersaures Ammoniak (Saussure).

Ammoniak. Bestimmung desselben. Das Ammoniak lässt sich sowohl im freien als auch im gebundenen Zustande leicht nachweisen, selbst wenn die Menge desselben sehr gering ist. Im freien Zustande erkennt man es an den Reactionen auf Curcumapapier und geröthetes Lackmuspapier, an dem Geruche, oder wenn dies nicht mehr der Fall seyn sollte, an dem weifsen schweren Nebel, welcher sich bildet, wenn ein mit nicht rauchender Essigsäure, Salpetersäure und besonders Salzsäure befeuchteter Glasstab über den zu prüfenden festen oder flüssigen Körper, oder ein Tropfen von denselben in das zu prüfende Gasgemisch gebracht wird. Ist das Ammoniak im gebundenen Zustande vorhanden, so wird es durch Wärme oder durch Zugabe einer stärkeren Base, wozu man gewöhnlich Kali wählt, in Freiheit gesetzt, und es zeigen sich dann dieselben angegebenen Reactionen. In den in Wasser oder sehr verdünnten Säuren aufgelösten Ammoniakverbindungen bewirkt, wenn die Auflösung nicht zu sehr verdünnt ist, Platinchlorid einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak (Ammoniumplatinchlorid), welches nach dem Glühen metallisches Platin in schwammiger Gestalt hinterlässt, während bei dem Glühen des durch Kali erzeugten ähnlichen Niederschlags ein Gemenge von Platin und Kaliumchlorid zurückbleibt, wovon letzteres nach dem Auflösen in Wasser durch salpetersaures Silberoxyd leicht erkannt werden kann. Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks bietet mehrfache Schwierigkeiten dar; viele Wege sind zur Erreichung des Zieles vorgeschlagen, und es ist von der Art der Verbindung des Ammoniaks abhängig, welcher mit Vortheil einzuschlagen ist.

In den Auflösungen des Ammoniaks in Wasser, wie in der Ammoniakflüssigkeit, kann dasselbe auf folgende Weise bestimmt werden: Man verdünnt, wenn die Auflösung concentrirt ist, dieselbe mit etwas Wasser, und giebt ihr durch möglichst wenig Lackmustinctur eine schwach bläuliche Färbung; dann setzt man reine, sehr verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit eben eine violette Färbung erhält, wo sie dann weder auf Lackmus- noch Curcumapapier reagiren wird. Nach Zugabe von etwas Salzsäure fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum; der niederfallende schwefelsaure Baryt ist gewöhnlich von Lackmusfarbestoff röthlich gefärbt; er wird deshalb in einem offenen Tiegel geglüht und nach den Regeln der Kunst gewogen; 100 Th. desselben zeigen 14,71 Ammoniak an.

In den gewöhnlichen Fällen aber wird man in dieser Flüssigkeit den Gehalt an Ammoniak aus dem specifischen Gewichte derselben ersehen können. Tabellen hierüber finden sich in dem Artikel Ammoniakflüssigkeit.

Digitized by Google

Aus seinen trocknen Verbindungen kann man das Ammoniak zur quantitativen Bestimmung in Gasgestalt entwickeln durch Wärme oder durch gleichzeitige Anwendung von Wärme und einer stärkeren Base. Man bringt die zu untersuchende Verbindung entweder für sich oder mit einem bedeutenden Ueberschuss von Kalihydrat oder Barythydrat in eine kleine Retorte. Das durch Erhitzen sich entwickelnde Ammoniak wird zur Befreiung vom Wasserdampf durch eine mit Kalihydrat gefüllte Röhre, und aus dieser in den mit Quecksilber gefüllten pneumatischen Apparat in eine graduirte Röhre oder Cylinder geleitet. Nachdem alles Ammoniak übergegangen ist und der Apparat die frühere Temperatur angenommen hat, misst man das erhaltene Gas, und aus dem auf die Temperatur von 0° und 0,76 M. Barometerstand berechneten Volumen desselben findet man sehr leicht das Gewicht, da 1000 C. C. bei genannter Temperatur und Barometerstande 0,76802 Grammen wiegen. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass dies Gasleitungsrohr so hoch in den Cylinder des pneumatischen Apparates hinaufgehen muss, dass seine Mündung nach Beendigung des Versuches nicht mehr unter dem Quecksilber, sondern im übergegangenen Gase sich befinde, damit ein Theil desselben beim Erkalten der Retorte auf die frühere Temperatur in diese zurückgehen könne; das im Cylinder bleibende Volum muss natürlich das beim Erhitzen entwickelte seyn. Ausnahmen von dieser Regel finden Statt, wenn der in der Retorte bleibende Rückstand das Ammoniak wieder absorbirt, wie z. B. bei der Analyse des Silberchlorid-Ammoniaks der Fall seyn würde; auch ein sehr poröser Zustand des Rückstandes kann eine bedeutende Absorption bewirken, und dadurch das Resultat unrichtig machen.

Anstatt das Ammoniak zu messen, kann man dasselbe aus der Retorte in eine Vorlage leiten, welche verdünnte Salzsäure enthält, von welcher es begierig absorbirt wird. In die Retorte giebt man hierzu am besten die Ammoniak-Verbindung mit einem Ueberschuss an mäfsig concentrirter Kalilauge, und destillirt vorsichtig ungefähr ein Drittel oder die Hälfte ab, wobei man sich gegen das Ende der Operation vor dem Zurücktreten der Flüssigkeit dadurch hüten kann, dass man den Hals der Retorte oder die an denselben gefügte Glasröhre über die Oberfläche der Flüssigkeit zieht. Als Vorlage benutzt man entweder eine gewöhnliche Digerirflasche oder eine ziemlich lange, weite Glasröhre. Die übergegangene Flüssigkeit enthält jetzt Salmiak und freie Salzsäure; sie wird zur Entfernung der letzteren und des Wassers in einem Platintiegel oder Uhrschälchen bei sehr gelinder Wärme verdampft, der zurückbleibende Salmiak aber dann noch in dem mit einer Glasplatte bedeckten Gefäfse so lange erhitzt, als jene noch mit einem Thau von Feuchtigkeit bedeckt wird. Man wägt dann den Salmiak und verflüchtigt ihn bei möglichst schwacher Temperatur, um zu sehen, ob derselbe frei ist von Chlorkalium oder anderen weniger flüchtigen Salzen, welche durch Uebersprizen aus der Retorte in der übergegangenen Flüssigkeit entstanden seyn können. Es versteht sich, dass der etwa bleibende Rückstand vom gefundenen Gewichte des Salmiaks abzuziehen ist.

Man kann ferner das Ammoniak in seinen Verbindungen durch Kupferoxyd zerlegen und aus dem Volum des freiwerdenden Stickstoffgases die Menge desselben berechnen. Der Apparat, welcher hierzu angewandt werden muss, ist ganz derselbe, welchen Liebig zur Analyse stickstoffhaltiger organischer Verbindungen benutzt. Ganz besonders sind

Digitized by Google

hier alle Vorsichtsmafsregeln zu beobachten, welche die Bildung von Stickoxydgas verhindern sollen; so muss dem Gemenge von Kupferoxyd und der Ammoniakverbindung metallisches Kupfer beigemengt werden, auf dies Gemenge muss dann eine starke Lage eines Gemenges von reinem Kupferoxyd und metallischem Kupfer (Kupferfeile) kommen, und diese muss zuerst zum Glühen gebracht werden, damit das anfangs aus der Ammoniakverbindung unzersetzt entweichende Ammoniak hier zersetzt werde; endlich muss man den Zersetzungsprocess recht langsam vor sich gehen lassen. Das Stickstoffgas lässt man zur Befreiung vom Wasserdampf, wie bekannt, durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre gehen. 100 C. C. Stickstoffgas entsprechen 200 C. C. Ammoniak, deren Gewicht aus Früherem zu ersehen ist.

In mehreren in Wasser oder sehr verdünnten Säuren auflöslichen Ammoniakverbindungen lässt sich das Ammoniak sehr einfach durch eine alkoholische Auflösung von Platinchlorid als Platinsalmiak ausfällen, und aus dessen Gewichte seine Menge berechnen. Man erhält genauere Resultate, wenn man in dem Platinsalmiak nach gehörigem Trocknen desselben 7,577 Procent Ammoniak annimmt, anstatt der nach stöchiometrischer Berechnung sich ergebenden 7,7018 Procent, wahrscheinlich weil eine Spur Feuchtigkeit sehr hartnäckig zurückgehalten, und dadurch das Gewicht etwas vermehrt wird. Wesentlich zum Erhalten genauer Resultate nach dieser Bestimmungsart ist es, möglichst wenig Säure in die Flüssigkeit zu bringen, wenn man die Verbindung in einer Säure (wozu man am besten Salzsäure anwendet) auflösen muss; auch muss das anzuwendende Platinchlorid vollkommen rein seyn, und der Platinsalmiak mit Spiritus ausgewaschen werden.

In vielen Fällen wird man das genaueste Resultat erhalten, wenn man das Ammoniak aus dem Verluste findet, nämlich da, wo sich die anderen Bestandtheile einer Ammoniakverbindung leicht und genau bestimmen lassen. Ist kein anderer flüchtiger Körper in der Verbindung, so giebt der Verlust beim Erhitzen oder Glühen den Ammoniakgehalt (z. B. beim Silberchlorid-Ammoniak). Gewöhnlich kommt noch Wasser vor; dies wird dann in einer mit Kalihydrat gefüllten und gewogenen Glasröhre aufgefangen; häufig muss hierbei mit der Ammoniakverbindung eine die Säure bindende Base zugegeben werden, wozu man am besten Aetzkalk (gebrannten Marmor) wählt; dann erfordert die vollständige Entfernung der letzten Antheile Wassers eine sehr starke Hitze, bei welcher das Glas zerstört wird oder mit der Asche zusammenschmilzt, das Wägen also ganz ungenaue Resultate geben muss; man erhitzt daher nur so stark über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, bis alles Ammoniak und der gröfste Theil des Wassers entfernt ist; letzteres befindet sich natürlich in der mit Kalihydrat gefüllten Röhre. Da nun das Gewicht der Retorte mit der darin befindlichen Ammoniakverbindung vor dem Erhitzen bestimmt wird, so muss man das Gewicht des Ammoniaks erhalten, wenn man die Gewichtszunahme der mit Kalihydrat gefüllten, vorher ebenfalls gewogenen Röhre von dem Totalverluste der Retorte (welcher in Ammoniak und dem in der Röhre befindlichen Wasser besteht) abzieht.

Ammoniak, flüssiges (Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist. — *Liquor Ammonii puri, s. caustici. — Spiritus Salis Ammoniaci causticus*). Auflösung des Ammoniaks in Wasser, zuerst von Black dar-

Digitized by Google

gestellt. Wasser sowohl als Eis absorbiren das Ammoniak mit grofser Heftigkeit; letzteres schmilzt dabei von der latenten Wärme des Gases, ersteres wird erwärmt; die Flüssigkeit enthält um so mehr Ammoniak, je kälter sie bei der Anschwängerung gehalten worden ist. Bei 10° C. nimmt 1 Vol. Wasser, wie schon oben erwähnt, 670 Vol. Ammoniak, also fast die Hälfte, bei 15° ein Drittel seines Gewichts, etwa 460 Vol., davon auf. Der Bequemlichkeit beim Gebrauche wegen bedient man sich der Ammoniakflüssigkeit, wo es angeht, anstatt des gasförmigen Ammoniaks.

Bereitung. 1 Th. pulverisirter Salmiak wird mit 1¼ Th. Kalk, welcher vorher mit dem dritten Theile seines Gewichtes Wasser zu Pulver (Kalkhydrat) gelöscht worden, in einer Retorte von Glas, Porzellan oder Eisen, die direct durch Kohlenfeuer oder durch ein Sandbad erhitzt werden kann, genau gemengt, und allmählig so viel Wasser zugegeben, dass die Masse Klumpen von der Gröfse einer Wallnuss bildet, nicht breiartig wird. Den Schnabel der Retorte verbindet man durch ein ziemlich weites Rohr mit einer Woulfschen Flasche, welche eine geringe Menge Kalkmilch enthält und mit einer Sicherheitsröhre versehen ist; aus dieser Flasche leitet man das Gas in ein zu zwei Drittheilen mit reinem kalten Wasser angefülltes Gefäfs, mit welchem man noch ein drittes ebenfalls kaltes Wasser enthaltendes Gefäfs verbinden kann. In letzteres wird eine offene Glasröhre gekittet, durch welche die atmosphärische Luft des Apparates entweicht. Nachdem sämmtliche Fugen mit Blase und einem Teige aus Roggenmehl und Wasser oder Mandelkleie gehörig lutirt sind, giebt man Feuer, wodurch die Gasentwicklung sofort beginnt. Die erste Flasche dient zur Aufnahme des etwa unzersetzt sich verflüchtigenden Salmiaks, des kohlensauren Ammoniaks und des Empyreuma, welches namentlich gegen das Ende des Processes übergeht, da der Salmiak selten davon ganz frei ist. In der zweiten Flasche wird das Ammoniak fast gänzlich absorbirt; nur wenn das in derselben befindliche Wasser schon sehr viel Ammoniak aufgenommen hat und dieses sehr lebhaft entwickelt wird, geht etwas davon in die dritte Flasche über, wo es vollständig verschluckt wird. Die Glasröhren müssen in den Absorptionsgefäfsen tief unter den Spiegel des Wassers tauchen, weil dasselbe durch die Aufnahme des Ammoniaks specifisch leichter wird, an der Oberfläche daher bald eine gesättigte Ammoniakflüssigkeit sich bildet. Die Sicherheitsröhre in der ersten Flasche darf nur eben unter den Spiegel der in derselben befindlichen Flüssigkeit reichen; wenn diese daher gegen das Ende des Processes durch übergehendes Wasser vermehrt wird, muss sie höher gezogen werden. Um das Zurücktreten der in der ersten Flasche befindlichen Flüssigkeit in die Retorte zu verhüten, muss die anfangs unter der Kalkmilch mündende Röhre gegen das Ende der Operation über dieselbe gezogen werden, daher man die Leitungsröhren nicht aus dem Ganzen nehmen darf, sondern der Beweglichkeit wegen aus zwei durch Kautschuckröhren verbundenen Stücken, am besten ein dünnes gezogenes Bleirohr. Die Gefahr des Zurücktretens der Flüssigkeit in die Retorte lässt sich gänzlich und leicht dadurch beseitigen, dass man das Ammoniak aus der Retorte in eine leere Flasche leitet, und aus dieser erst in die die Kalkmilch enthaltende Flasche.

Bei dem Absorbirtwerden des Ammoniaks wird die latente Wärme desselben frei; deshalb müssen die Gefäfse, in welchen die Absorption Statt findet, in kaltes Wasser, Schnee oder Eis zur Abkühlung gestellt

Digitized by Google

werden. Die Operation ist beendet, wenn die Ammoniakentwicklung aufhört, wo dann die erste Flasche, welche während des Processes eine nicht sehr hohe Temperatur annimmt, von übergehenden Wasserdämpfen sehr erhitzt wird.

Zur Bereitung der Ammoniakflüssigkeit in sehr grofsen Quantitäten, z. B. in chemischen Fabriken, entwickelt man das Ammoniak aus Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak und Kalkhydrat in gusseisernen Cylindern, wie sie zur Darstellung der Salz- und Salpetersäure benutzt werden, und die den zur Leuchtgas-Erzeugung angewandten ähnlich sind. Aus dem hinteren Theile des in einem Ofen eingemauerten Cylinders geht ein eisernes Rohr durch die Mauer des Ofens, an diese ist ein bleiernes Rohr gekittet, welches in eine etwas Wasser enthaltende und mit einer langen einfachen Sicherheitsröhre versehene Vorlage geht, die zum Waschen des Gases, d. h. zur Reinigung von den fremdartigen, mit dem Ammoniak übergehenden Stoffen und zur Aufnahme der übergehenden Flüssigkeit dient. Aus dieser Vorlage, welche von Blei oder Eisen seyn kann und mit einem Hahn versehen ist, um den Inhalt von Zeit zu Zeit ablassen zu können, führt eine Glasröhre das Gas bis auf den Boden eines zur Hälfte mit Wasser anfüllten, kalt gehaltenen Gefäfses, in welchem dasselbe absorbirt wird, und welches so oft erneuert wird, als das Wasser gehörig mit Ammoniak gesättigt ist. Die vordere Oeffnung des Cylinders, durch welche das Gemenge aus dem pulverisirten Salmiak und Kalkhydrat eingetragen wird, ist mit einer viereckigen Flansche versehen, auf welche ein Deckel von Gusseisen passt, der mit Schrauben befestigt wird, nachdem man einen Filzring, der mit in Wasser zerrührtem freien Thon imprägnirt ist, dazwischen gelegt hat (Prechtl).

Das Gemenge aus Kalkhydrat und Salmiak wird in diesem Cylinder entweder im trocknen Zustande erhitzt, oder aber man befeuchtet dasselbe vorher mit so viel Wasser, dass es zusammenballt. Wendet man schwefelsaures Ammoniak an, so ist das Anfeuchten unerlässlich, weil diesse Salz nicht flüchtig ist, daher nur auf diese Weise eine innige Berührung aller seiner Theile mit dem Kalk erlangt werden kann.

Von der Menge des Wassers, durch welche man das Ammoniak absorbiren lässt, ist natürlich die Stärke, d. h. der Ammoniakgehalt, der erhaltenen Ammoniakflüssigkeit abhängig. Nimmt man auf 1 Th. Salmiak $^3/_4$ Th. Wasser, so bekommt man eine bei gewöhnlicher Temperatur höchst gesättigte Flüssigkeit. Die preufsische Pharmacopoe schreibt vor, aus einem Pfunde Salmiak drei Pfund Ammoniakflüssigkeit darzustellen, oder ein stärkeres Ammoniak so weit zu verdünnen, dass das specifische Gewicht 0,965 — 0,975 beträgt. Die Gefäfse, in welchen man das Ammoniak vom Wasser absorbiren lässt, dürfen daher nur zu ungefähr $^2/_3$ mit letzterem angefüllt seyn, weil dasselbe durch die Aufnahme des Ammoniaks sein Volumen um etwa ein Drittheil vergröfsert.

Eigenschaften. Die Ammoniakflüssigkeit ist farblos, und besitzt den Geruch und Geschmack des Gases; wie dieses, reagirt es auf Curcuma und geröthetes Lackmuspapier; ihr specifisches Gewicht ist geringer, als das des Wassers, und um so geringer, je concentrirter sie ist. Tabellen, welche den Gehalt an Ammoniak in Ammoniakflüssigkeiten zeigen, giebt es mehrere. Nach H. Davy enthält eine Ammoniakflüssigkeit von †):

†) Die mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen sind durch Versuche gefunden, die übrigen nach diesen berechnet.

Digitized by Google

Specif. Gewicht	Ammoniak	Specif. Gewicht	Ammoniak
0,8720*	32,5	0,9476	13,46
0,8875	29,25	0,9513	12,40
0,9000	26,00	0,9545	11,56
0,9054*	25,37	0,9597	10,82
0,9166	22,07	0,9619	10,17
0,9255	19,54	0,9619	9,60
0,9326	17,52	0,9692*	9,50
0,9385	15,88	0,9639	9,09
0,9435	14,53	0,9713	7,17

Die Ammoniakflüssigkeit siedet bei einer niederern Temperatur, als das Wasser, und der Siedpunkt liegt um so niedriger, je mehr Ammoniak dieselbe enthält (siehe Seite 49); sie verdampft dabei nicht unverändert, sondern es entweicht Ammoniakgas mit einer der Temperatur entsprechenden Menge Wasserdampf, so dass nach anhaltendem Kochen Wasser zurückbleibt. Dabei bleibt der Siedpunkt natürlich keinen Augenblick derselbe, sondern er steigt immer höher, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist; auch schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht aus derselben Ammoniak, daher ihr starker Geruch; sie nimmt aus der Luft Kohlensäure auf, jedoch nur bei längerer Berührung mit derselben, und enthält dann etwas kohlensaures Ammoniak; langsam auf — 40° erkaltet, erstarrt sie zu einer weifsen, aus feinen Nadeln bestehenden Masse; findet die Erkältung schnell statt, so erhält man eine gallertartige Masse; ihr Geruch ist dabei fast gänzlich verschwunden.

Ammoniaksalze. Das Ammoniak neutralisirt die Säuren sehr vollständig bis zum Verschwinden aller Reaction. Die Ammoniaksalze sind farblos, wenn die Säure ungefärbt war, sie lösen sich meist in Wasser leicht auf; diese Auflösung wird durch Platinchlorid gelb gefällt (Platinsalmiak); stärkere Basen entwickeln, mit ihnen zusammengebracht, das Ammoniak. Die wasserstoffsauren und das kohlensaure Salz verflüchtigen sich in der Hitze fast unzersetzt; die Salze, welche das Ammoniak mit den feuerbeständigen Säuren bildet, entlassen beim Erhitzen das Ammoniak und die Säure bleibt zurück (phosphorsaures und borsaures Ammoniak); in andern Salzen werden durchs Erhitzen das Ammoniak und die Säure zugleich wenigstens theilweise zersetzt, z. B. im schwefelsauren Ammoniak und in den Salzen des Ammoniaks mit den organischen Säuren; das salpetersaure Ammoniak zerfällt in Stickstoffoxydulgas und Wasser, das ameisensaure Ammoniak in Blausäure und Wasser (S. 300); beim Kochen von Auflösungen salpetersaurer Ammoniaksalze in Wasser verflüchtigt sich Ammoniak und es bleibt ein saures Salz.

Nur bei Gegenwart von wenigstens 1 Atom Wasser kann das Ammoniak mit den Sauerstoffsäuren Salze bilden; die in der neuesten Zeit von Rose dargestellten wasserfreien Verbindungen des Ammoniaks mit Schwefelsäure und schwefliger Säure sind nicht zu den Salzen zu zählen. Die Menge dieses Wassers ist gerade so grofs, dass man sich den Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak Ammonium, und dieses mit dem Sauerstoff Ammoniumoxyd bildend denken kann, wodurch die Analogie zwischen den Ammoniak-Sauerstoffsalzen und den Sauerstoffsalzen der übrigen Basen hergestellt wird.

Z. B. $S O_3 + H_6 N_2 + H_2 O =$ wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak

Digitized by Google

kann angesehen werden als

$SO_3 + H_6N_2O$ = schwefelsaures Ammoniumoxyd.

Mit den Wasserstoffsäuren kann sich das Ammoniak zu wasserfreien Salzen verbinden. Auch bei diesen lässt sich eine Analogie mit den Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit den übrigen Basen herstellen, wenn man sich den Wasserstoff der Säure mit dem Ammoniak zu Ammonium (siehe dieses) und dieses mit dem Radikale der Säure verbunden denkt; so kann der Salmiak angesehen werden als

$H_6N_2 + H_2Chl$ = chlorwasserstoffsaures Ammoniak

oder als: $H_8N_2 + Chl$ = Chlorammonium. *O.*

Ammoniakharz (Ammoniakgummi. — *Gummi ammoniacum*). Unter diesen Namen wird der eingetrocknete Saft einer in Persien wachsenden Doldenpflanze, der *Dorema armeniacum Don.*, in den Officinen aufbewahrt. Es kommt entweder in, aus zusammenhängenden weifsen Körnern bestehenden, Stücken (*in granis*), oder in bräunlichen, mit Körnern und Unreinigkeiten vermengten Klumpen (*in massis*) vor, besitzt einen eigenthümlichen, entfernt asantähnlichen Geruch, bitterlichen Geschmack, dient als Arzneimittel und zur Darstellung von Kitten. Braconnot fand in 100: Harz 70, Gummi 18,4, Pflanzenleim (?) 4,4, flüchtiges Oel, Wasser 7,2. Das durch Ausziehen mit Alkohol und Abdampfen des Auszuges zu erhaltende Harz ist röthlich und kann durch Behandeln mit Aether in zwei Harze zerlegt werden. Der Name des Harzes wurde früher von Jupiter Ammon abgeleitet, ist aber wahrscheinlich durch Corruption aus *Armeniacum* entstanden. *O.*

Ammoniakseife s. Seife.

Ammoniak, Verhalten desselben gegen einige Körper. Gegen Metalle. Aufser dem interessanten Verhalten des Ammoniaks gegen erhitztes Kalium und Natrium (siehe Amid) hat man besonders noch das Verhalten desselben gegen erhitzten Eisen- und Kupferdraht untersucht. Die neuesten Versuche hierüber sind von Despretz (*Annales de Chim. et Phys., Bd. XLII., S.* 122., und daraus *Poggend. Annal., Bd. XVII., S.* 296.). Man hatte längst bemerkt, dass der Eisen- und Kupferdraht, über welchen man in der Glühhitze Ammoniak, behufs der Zersetzung desselben, leitete, in ihren physischen Eigenschaften sich sehr verändert zeigten, dass sie namentlich brüchig wurden, ihre Farbe veränderten, und dass ihr specifisches Gewicht sich verkleinerte. Da man aber immer nur eine kaum merkliche Zunahme des absoluten Gewichts, etwa um $^1/_{500}$ — $^1/_{300}$, wahrgenommen hatte, die man durch vorhandenes Wasser oder Kohlensäure entstanden glaubte, und da Thénard das entweichende Gas als aus Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnisse von 1 : 3 Vol. bestehend gefunden hatte, so konnte eine Verbindung von Ammoniak oder von einem seiner Bestandtheile mit dem Metalle entweder gar nicht zugegeben werden, oder man musste glauben, dass eine etwa entstandene Verbindung unmittelbar nach der Bildung sich wieder zersetze, und die Theilchen der Metalle anders geordnet zurücklasse, woraus sich die Veränderungen der physischen Eigenschaften erklären liefsen. Despretz aber fand das Gewicht von Eisendraht, welcher der Einwirkung von Ammoniak in der Glühhitze wiederholt ausgesetzt wurde, bis zu 11,5 Procent vermehrt. Eine constante

Digitized by Google

Gewichtszunahme liefs sich nicht wahrnehmen, denn in anderen Versuchen betrug dieselbe 5, 7 und 8 Procent. Der Eisendraht war bei den Versuchen weifs und brüchig, selbst zerreiblich geworden; er wurde vom Magnet noch angezogen; sein specifisches Gewicht hatte sich von 7,79 auf 5,00 vermindert *).

Als über das mit Ammoniak behandelte Eisen in der Glühhitze Wasserstoffgas geleitet wurde, ergaben sich nur Spuren von Wasser; aber es zeigte sich in dem Wasser, in welches das entweichende Gas geleitet wurde, die Gegenwart von Ammoniak, woraus hervorgeht, dass mit dem Eisen Stickstoff verbunden war. Wie also Wasserdampf das Eisen oxydiren und Wasserstoff das oxydirte Eisen wieder desoxydiren kann, so vermag hiernach Ammoniak das Eisen zu azotisiren, Wasserstoff aber das azotisirte Eisen wieder zu desazotisiren. Das Vorhandenseyn von Stickstoff in dem mit Ammoniak behandelten Eisen wurde noch dadurch bestätigt, dass dasselbe, mit Schwefelsäure übergossen, ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff gab; indess wurde nicht aller Stickstoff in Gasgestalt erhalten; es verband sich ein Theil mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, welches in der Auflösung nachgewiesen werden konnte.

Wie der Eisendraht verhielt sich auch der Kupferdraht. Die physischen Veränderungen waren hierbei noch bedeutender; der Draht erschien sehr verschieden gefärbt, er war spröde, kristallinisch, und sein specifisches Gewicht war auf 5,5 gesunken. Die Zunahme des absoluten Gewichtes war aber immer nur sehr unbedeutend, so dass die Verbindung des Kupfers mit dem Stickstoff nur eine schnell vorübergehende ist.

Gold und Platin, auf ähnliche Weise mit Ammoniak behandelt, erlitten keine wesentlichen Veränderungen.

Gegen Metalloxyde. Alle Metalloxyde, welche durch Wasserstoffgas in der Glühhitze reducirt werden, erleiden die nämliche Zersetzung durch Ammoniakgas; es entwickelt sich hierbei Stickgas, während sein Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Oxyds Wasser bildet; in manchen Fällen entstehen hierbei auch Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Gegen Metalloide. In den meisten Fällen wird das Ammoniak beim Zusammentreffen mit den Metalloiden entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei erhöhter auf die Weise zerlegt, dass sich sein Wasserstoff mit dem Metalloide verbindet und der Stickstoff frei wird; so beim Zusammentreffen mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen (?), Phosphor. Bisweilen entsteht zugleich eine Verbindung des Stickstoffs mit dem Metalloide; so beim Zusammentreffen mit Jod — Jodstickstoff; mit Chlor unter geeigneten Umständen — Chlorstickstoff; beim Verpuffen eines Gemenges aus Ammoniak und Sauerstoff — etwas Salpetersäure. Leitet man über erhitzte Kohle Ammoniak, so entsteht Cyan (Kohlenstickstoff), welches mit dem Wasserstoff sich zu Cyanwasserstoff (Blausäure) vereinigt. Das Verhalten des Ammoniaks gegen Bor und Kiesel ist noch nicht erforscht.

Gegen Chloride etc. Die merkwürdigste Thatsache in Beziehung auf das Verhalten des Ammoniaks zu Chloriden ist kürzlich von Kane

*) Als Eisendraht durch Wasserdampf oxydirt und das Oxyd durch Wasserstoffgas wieder reducirt wurde, zeigte sich sein specif. Gewicht von 7,79 auf 6,18 vermindert.

Digitized by Google

(Annalen der Pharmacie, Bd. XVIII, S. 150) entdeckt worden. Er fand nämlich, dass Ammoniak und Quecksilberchlorid (Sublimat) sich gegenseitig zerlegen in Chlorwasserstoffsäure, welche sich mit freiem Ammoniak vereinigt, und in eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid. 2 At. Quecksilberchlorid $2Cl_2Hg$ bilden mit 4 At. Ammoniak $2N_2H_6$ 1 At. Chlorquecksilberamid $Cl_2Hg_2N_2H_4$ und 2 At. Salmiak Cl_2H_2, N_2H_6 ($Cl_2N_2H_8$ Chlorammonium). Dieses Amid ist das unter dem Namen *Mercurius praecipatus albus* längst bekannte pharmaceutische Präparat (s. d. Art.). Ueber die Verbindung des Ammoniaks mit Chloriden sind von H. Rose und Persoz (Pogg. Annal. T. XX. 147. und XXIV. 109 u. 295) Untersuchungen bekannt gemacht worden.

Mit vielen Chloriden geht das Ammoniak chemische Verbindungen ein, mit anderen, und zwar oft ganz ähnlichen, konnte keine Vereinigung bewirkt werden; so vereinigt sich dasselbe sehr leicht mit dem Strontiumchlorid, nicht aber mit dem Baryumchlorid.

Die Anzahl der Atome des Ammoniaks, welche mit einem Atom der verschiedenen Chloride in Verbindung tritt, ist ebenfalls sehr verschieden und oft sehr grofs. So bestehen aus gleichen Atomen Chlorid und Ammoniak: das Chlorschwefel-, Eisenchlorid-, Quecksilberchlorür(?)- und Quecksilberchlorid(?)-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 1½ At. Ammoniak enthält das Bleichlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 2 At. Ammoniak das Antimonchlorür- und Zinnchlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 3 At. Ammoniak das Alumium- und Silberchlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 4 At. Ammoniak das Titan- und Kobaltchlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 5 At. Ammoniak das Phosphorchlorür- und Phosphorchlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 6 At. Ammoniak das Kupferchlorid- und Nickelchlorid-Ammoniak; 1 At. Chlorid auf 8 At. Ammoniak das Calciumchlorid- und Strontiumchlorid-Ammoniak. Alle diese Verbindungen sind von H. Rose dargestellt; Persoz stellte noch die Verbindungen des Ammoniaks mit Chlorkiesel, Arsenikchlorür, Antimonsuperchlorid und Chromchlorid, Chlorzink, Cyanchlorür, Uranchlorid, Wismuthchlorid dar. Man hat Gründe, zu vermuthen, dass die genannten Körper nicht einfache Verbindungen sind von unzersetztem Ammoniak mit unzersetztem Chlorid; es ist im Gegentheil sehr wahrscheinlich, dass, beim Zusammenkommen von Ammoniak mit Chlorschwefel, den Phosphorchloriden und anderen, eine gegenseitige Zersetzung auf eine ähnliche Art stattfindet, wie bei dem Quecksilberchlorid (s. oben).

Wegen der grofsen Anzahl von Atomen, in welcher das Ammoniak in einige dieser Verbindungen eingeht, kann man mit Recht glauben, dass das Ammoniak in diesen eine zweifache Rolle spielt: dass es nämlich zum Theil als Base wirkt, zum Theil die Stelle des Wassers vertritt.

Daher entlassen viele dieser Verbindungen bei mäfsigem Erwärmen das Ammoniak meist unverändert, während andere ganz oder doch theilweis unverändert sich verflüchtigen können. Besonders interessant ist das Zinnchlorid-Ammoniak, welches dem Salmiak so ähnlich ist, dass man sich den Wasserstoff im Salmiak durch Zinn ersetzt denken kann.

Man erhält die Verbindungen des Ammoniaks mit den Chloriden, wenn man über diese trocknes Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur so lange leitet, als noch Gewichtszunahme zu bemerken ist.

Wie schon erwähnt, verflüchtigen sich diese Verbindungen bei erhöhter Temperatur entweder unzersetzt (Alumiumchlorid-, Zinnchlorid-,

Digitized by Google

Quecksilberchlorid-Ammoniak), oder sie werden theilweis oder ganz zerlegt, indem Chlorid (so beim Silberchlorid-Ammoniak) oder auch Metall (so beim Titanchlorid- und Nickelchlorid-Ammoniak) zurückbleibt (Rose).

Dieses letztere Verhalten hat auf die Benutzung des Ammoniaks zu Reductionen der Chloride geführt. Leitet man nämlich über einige Chloride in erhöhter Temperatur anhaltend Ammoniak, so erhält man als Rückstand Metalle. Auf diese Weise hat Liebig das Titan und Chrommetall dargestellt.

Das Verhalten des Ammoniaks gegen Bromide, Jodide und Cyanide ist im Allgemeinen dem Verhalten desselben gegen die Chloride ähnlich, nur wenige Verbindungen dieser Art sind aber bis jetzt dargestellt worden. Ueber die speciellen Eigenschaften der Verbindungen des Ammoniaks mit den verschiedenen Chloriden, Bromiden etc. siehe die verschiedenen Chloride etc. *O.*

Ammonium. Formel: H_8N_2. Noch nicht isolirt dargestellter, zu den Metallen zu zählender Körper. Nach der Zerlegung der Alkalien und Erden in Sauerstoff und Metall mittelst der Volta'schen Säule durch Davy, wurde das Ammonium gleichzeitig von mehreren Chemikern in Verbindung mit Quecksilber dargestellt.

Wenn man etwas Quecksilber auf den Boden eines Uhrschälchens bringt, dasselbe mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit übergiefst, in das Quecksilber den Eisen- oder Platindraht vom negativen Pole und dicht über dasselbe in die Ammoniakflüssigkeit den Draht vom positiven Pole einer Volta'schen Säule leitet, so schwillt das Quecksilber bald an, und es wird endlich zu einem dicken Brei unter steter Vermehrung des Volumens. Bringt man das so erhaltene Amalgam aus dem Bereiche der Volta'schen Säule, so zersetzt es sich sofort in Ammoniak, Wasserstoffgas, und in Quecksilber. Die Verbindung von Ammoniak und Wasserstoff, welche mit dem Quecksilber zu einem Amalgam vereinigt war, ist das Ammonium.

Das Ammoniumamalgam besitzt vollkommenen Metallglanz, die Farbe des Bleies oder Platins; enthält es viel Ammonium, so ist es leichter als Wasser; bis zum Gefrierpunkte abgekühlt, kristallisirt es in kubischen Kristallen; es enthält nach Thénard $^1/_{12000}$, nach Gay-Lussac $^1/_{1800}$ seines Gewichts Ammonium.

Man stellt sich das Amalgam auch so dar, dass man in befeuchteten Salmiak eine Grube gräbt, einen Tropfen Quecksilber hineinbringt und in letzteres den Draht vom negativen Pole der Volta'schen Säule, in den feuchten Salmiak aber, dem Quecksilber so nahe als möglich, den Draht vom positiven Pole leitet. Das Quecksilber schwillt bald hoch über die Grube empor, indem es sich in das Amalgam verändert.

Am schnellsten bereitet man sich das Amalgam dadurch, dass man Natriumamalgam, welches ungefähr $^1/_{100}$ Natrium enthält, und durch Zusammenreiben des Quecksilbers mit dem Natrium oder durch Zusammenschmelzen derselben unter Steinöl dargestellt worden ist, unter Ammoniakflüssigkeit oder Salmiakauflösung bringt, oder aber auf angefeuchteten Salmiak legt.

Die Zusammensetzung des Ammoniums hat man dadurch gefunden, dass das möglichst trockne Amalgam in dem luftleeren Raume über dem Quecksilber des Barometers Ammoniak und Wasserstoff ausgiebt in

Digitized by Google

dem wahrscheinlichen Verhältniss von 2 Vol. des ersteren auf 1 Vol. des letzteren, woraus sich die angeführte Formel $H_8 N_2$ ergiebt.

Der Process der Zerlegung des Ammoniaks oder Salmiaks im Kreise der Volta'schen Säule erklärt sich nun ganz einfach dadurch, dass im ersteren Falle Wasser zerlegt wird, dessen Wasserstoff sich mit dem Ammoniak vereinigt, dessen Sauerstoff aber am positiven Pole frei wird; im anderen Falle aber begiebt sich das Ammonium des Salmiaks unmittelbar an den negativen Pol, während am positiven Pole Chlor frei werden muss, was Gay-Lussac und Thénard auch wirklich gefunden haben. Bei der Anwendung von Natriumamalgam zur Darstellung des Ammoniumamalgams wird sich das Natrium mit dem Sauerstoff oder Chlor verbinden.

Es ist hier noch die Stelle, nach der angegebenen Zusammensetzung des Ammoniums ($H_8 N_2$) die Erklärung mehrerer chemischen Processe anzuführen, bei welchen Ammoniak ($H_6 N_2$) im Spiele ist. In dem Artikel Ammoniaksalze ist abgehandelt worden, wie man sich den Vorgang bei der Verbindung des Ammoniaks mit den Wasserstoffsäuren, in Uebereinstimmung mit den Verbindungen der Metalloxyde mit den nämlichen Säuren, zu denken hat oder wenigstens denken kann. — Scheidet man ein Oxyd aus einer Verbindung eines Radikals einer Wasserstoffsäure mit einem Metall, z. B. aus einem Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfurid u. s. w., durch Ammoniak, so muss 1 At. Wasser zerlegt werden. Der Wasserstoff desselben bildet mit dem Ammoniak Ammonium, welches sich mit Chlor, Brom u. s. w. vereinigt; der Sauerstoff aber verbindet sich mit dem frei gewordenen Metalle zu Metalloxyd. Zersetzt man z. B. eine Auflösung von Eisenchlorid in Wasser durch Ammoniak, so entsteht Chlorammonium, und Eisenoxyd wird ausgeschieden. Aehnlich ist der Vorgang, wenn die Verbindung des Radikals einer Wasserstoffsäure mit einem Metalle durch ein Ammoniaksalz zerlegt wird. Bringt man z. B. zu einer Auflösung von Baryumsulfurid kohlensaures Ammoniak, so wird ebenfalls Wasser zerlegt; der Sauerstoff desselben verwandelt das Baryum in Baryt, welcher, an die Kohlensäure tretend, als kohlensaurer Baryt ausgeschieden wird; der Wasserstoff des Wassers geht an das Ammoniak, damit Ammonium bildend, welches sich nun mit dem Schwefel vom Baryumsulfurid zu Schwefelammonium vereinigt.

Zersetzt man die Verbindung des Radikals einer Wasserstoffsäure mit Ammonium (z. B. Salmiak, Chlorammonium) durch ein Oxyd, so treten 2 At. Wasserstoff des Ammoniums an 1 At. Sauerstoff des Oxyds und bilden damit Wasser; das reducirte Metall vereinigt sich mit dem Radikale der Wasserstoffsäure, und Ammoniak ($H_6 N_2$) bleibt frei. Dies geschieht z. B. bei der Bereitung von Ammoniak aus Salmiak und Kalk, wo Ammoniak, Chlorcalcium und Wasser entstehen.

Wie oben die Entstehung des Ammoniums im Kreise der Volta'schen Säule aus der Verbindung von Ammoniak mit dem Wasserstoffe aus zersetztem Wasser erklärt worden ist, erklärten zuerst Gay-Lussac und Thénard die Entstehung der Metalle der Alkalien und Erden unter denselben Verhältnissen; sie glaubten so lange, dass diese Metalle aus dem Alkali oder der Erde und Wasserstoff zusammengesetzt wären, bis die Superoxyde von Kalium und Natrium entdeckt wurden. Dadurch aber wurde die jetzige richtige Ansicht von der Zersetzung der Alkalien in Sauerstoff und Metall durch die Volta'sche Säule die allein herrschende. Die Aehnlichkeit des Ammoniaks, als einer starken Base, mit den feuer-

Digitized by Google

beständigen Alkalien führte nun ganz ungezwungen darauf, die Zersetzung desselben durch die Volta'sche Säule ebenfalls durch Sauerstoffentziehung zu erklären. Da aber alle Analysen des Ammoniaks nur Wasserstoff und Stickstoff in demselben hatten finden lassen, so hielt man zuerst den Wasserstoff und den Stickstoff beide für Oxyde des metallischen Ammoniums. Es sollten nämlich 100 Theile des hypothetischen Ammoniums mit 11,0346 Sauerstoff den Wasserstoff, mit 8 × 11,0346 Sauerstoff das Ammoniak, mit 12 × 11,0346 Sauerstoff den Stickstoff, mit 24, 36, 48, 60 × 11,0346 Sauerstoff Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, mit 72 × 11,0346 Sauerstoff aber das Wasser darstellen. (Berzelius in Schweigger's Journal 1813. VII. 183., und Gilbert's Annalen, XV. 175, XXXVII. 211.)

Diese Ansicht wurde von Berzelius, welcher sie aufgestellt hatte, später verlassen, weil nach seinen Versuchen das Zusammengesetztseyn des Wasserstoffs sich als unbegründet erwies; er stellte dagegen eine neue Ansicht auf, nach welcher der Wasserstoff einfach, der Stickstoff aber das Oxyd eines hypothetischen Körpers sey, welchen er Nitricum nannte; das Ammoniak nun sey das Oxyd eines aus Nitricum und Wasserstoff zusammengesetzten Radikals, letzteres ähnlich den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff, welche die Radikale der organischen pflanzlichen Körper darstellten. Das Ammonium muss hiernach zusammengesetzt seyn aus 32,56 Wasserstoff und 67,44 Nitricum, das Ammoniak aus 53,4 Ammonium und 46,6 Sauerstoff. Wird das Ammoniumamalgam aus dem Bereiche der Volta'schen Säule gebracht, so nimmt das Nitricum desselben so viel Sauerstoff wieder auf, dass es zu Stickstoff wird. Die Zersetzung des Ammoniaks in Stickstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken oder durch Glühhitze, erklärt sich hiernach etwas gezwungen so: dass in der hohen Temperatur der Sauerstoffgehalt des Ammoniaks an das Nitricum desselben tritt, mit diesem Stickstoff bilde und dadurch der Wasserstoff frei werde. Obgleich diese Ansicht mit allen Berechnungen sich in Einklang bringen lässt, und ein Sauerstoffgehalt im Ammoniak sich durch alle Verbindungen eben so gut durchführen lässt, als ein Sauerstoffgehalt im Chlor, Jod u. s. w., so hat dieselbe doch die Annahme eines hypothetischen Körpers gegen sich, und Berzelius hält mit den meisten andern Chemikern die oben angeführte Ansicht für die wahrscheinlichere, und man hat den hypothetischen Sauerstoffgehalt des Ammoniaks aus denselben Gründen aufgegeben, aus denen man die Ansicht, dass das Chlor ein Superoxyd sey, verlassen hat. Es tritt jetzt das Ammoniak als Wasserstoffbase den Wasserstoffsäuren gegenüber, wie die Sauerstoffsäuren den Sauerstoffbasen. Wenn es gelänge, das Ammoniumamalgam ganz frei von adhärirendem Wasser darzustellen, so würde die Zersetzung desselben im luftleeren Raume in Wasserstoff und Ammoniak für die als wahrscheinlich aufgestellte Theorie der Zusammensetzung des Ammoniums aus Wasserstoff und Stickstoff entscheidend seyn; da man aber bis jetzt eine Spur Wasser von demselben nicht hat entfernen können, so kann immer noch der Einwand gemacht werden, dass der auftretende Wasserstoff von dem zersetzten Wasser herrühre, dessen Sauerstoff sich mit dem Ammonium zu Ammoniumoxyd $H_8 N_2 O$ oder Ammoniak und Wasser ($H_6 N_2$ und $H_2 O$) verbunden hat, obgleich es in letzterem Falle sehr sonderbar wäre, dass sich Wasser zersetzte, um wieder Wasser zu bilden. *O.*

Digitized by Google

Amniossäure s. Allantoin.

Amnische Flüssigkeit. Der Fötus der Säugethiere ist mit einer sackartigen Haut, dem Amnium, umgeben, und schwimmt in einer Flüssigkeit, die man *Liquor amnii*, Kindswasser, amnische Flüssigkeit nennt. Die amnische Flüssigkeit vom Menschen ist gelb, unklar, und enthält, nach Fromherz und Gugert, freies Ammoniak, Schwefelammonium (?), durch eine thierische Materie (?) in Auflösung erhaltenen Kalk und phosphorsauren Kalk, Osmazom, Käsestoff (?), Speichelstoff, Eiweifs, Benzoesäure (?) und Harnstoff, phosphorsaures, kohlensaures und schwefelsaures Natron, Gyps und Spuren von Kalisalzen.

In der Amniosflüssigkeit einer trächtigen Kuh fand Prout 97,70 Wasser, 0,26 Eiweifs, 1,66 Alkoholextract und milchsaure Salze, 0,38 wässerigen Extract, Milchzucker und Salze. In derselben Flüssigkeit von einer Kuh, die ausgetragen hatte, fand Lassaigne Eiweifs, Schleim, eine gelbe Substanz, Kochsalz, Chlorkalium, kohlensaures Natron und phosphorsauren Kalk.

Die in der amnischen Flüssigkeit schwimmenden Flocken bestanden nach Lassaigne aus Eiweifs und oxalsaurem Kalk. *L.*

Amorph, formlos, gestaltlos. Alle Erscheinungen, welche man *bei der* Kristallisation, d. h. bei dem Uebergange eines gasförmigen oder flüssigen Körpers in den Zustand eines festen, beobachtet, beweisen, dass sich die kleinsten Theilchen der Körper nach gewissen Richtungen stärker anziehen, als nach anderen, und die Bildung von Kristallen ist darnach abhängig von einer gewissen Lagerung der Atome. Es folgt hieraus, dass, wenn die Theilchen eines kristallirenden Körpers gehindert werden, diejenigen Lagen anzunehmen, in welchen sie regelmäfsige Kristalle bilden, wenn also die Richtungen verändert werden, in denen sie sich am stärksten anziehen, dass alsdann die äufsere Beschaffenheit, unbeschadet ihrer chemischen Eigenschaften, eine andere ist. Diese Klasse von *Körpern* nennt man in der Chemie amorphe Körper.

Die merkwürdigsten Erscheinungen dieser Art zeigt der Schwefel, das gewöhnliche Glas, Zucker. Erhitzt man Schwefel bis auf 160° und gieſst ihn schnell in kaltes Wasser, so kristallisirt er nicht; er bleibt durchsichtig, weich und lässt sich in lange Faden ziehen (amorpher Schwefel); geschmolzener Zucker ist nach dem Erkalten durchsichtig, von muschlichem Bruch (amorpher Zucker); das gewöhnliche Glas ist durchsichtig, sein Bruch zeigt ebenfalls keine Durchgangsflächen (amorphes Glas). Kristallisirtes Glas ist so hart, wie Feuerstein, undurchsichtig oder nur durchscheinend, milchweifs (Reaumur'sches Porzellan). Bei manchen amorphen Substanzen bemerkt man nach einiger Zeit eine Aenderung ihrer Beschaffenheit; der sehr durchsichtige weiche amorphe Schwefel wird undurchsichtig und hart, der Gerstenzucker wird undurchsichtig (er stirbt ab), sein Bruch zeigt alsdann Blätterdurchgänge, mithin regelmäfsige Form. Diese merkwürdige Thatsache beweist, dass die kleinsten Theilchen fester Körper bis zu einem gewissen Grade beweglich sind, übereinstimmend mit der Ansicht, dass sich die Atome nicht unmittelbar berühren.

Zu den amorphen Körpern gehört noch glasartige arsenige Säure. (Lichtentwicklung bei dem Uebergange derselben in den kristallinischen Zustand, H. Rose.)

Digitized by Google

Interessante Fälle von Amorphie hat Magnus beobachtet: Vesuvian, dessen specifisches Gewicht zwischen 3,35 und 3,45 liegt, giebt geschmolzen ein Glas, welches nur ein specifisches Gewicht von 2,975 besitzt, also um ein Siebentel leichter ist. Das Glas hatte gleiche Zusammensetzung wie der Vesuvian, aus welchem es entsprang; es war frei von Blasen und sein specifisches Gewicht bei derselben Temperatur wie das des Minerals bestimmt. Die nämliche Beobachtung hat Magnus späterhin bei einem grünen Granat vom Wilui-Fluss gemacht. Das specifische Gewicht des Kristalls war 3,63, das des daraus, ohne chemische Zersetzung, geschmolzenen Glases nur 2,95, also um ein Fünftel geringer. Auch bei einem rothbraunen Granat aus Grönland sank das specifische Gewicht unter gleichen Umständen von 3,9 auf 3,05; doch hatte das Glas eine etwas andere Farbe, als der Kristall, und daher konnte derselbe beim Schmelzen eine chemische Veränderung erlitten haben. Man kann sich hier denken, dass die Theilchen beim amorphen Zustande regellos durcheinander liegen, beim kristallinischen aber regelmäfsig an einander gefügt. Klar ist, dass diese Theilchen, wenn sie nicht gerade kugelrund sind, bei ungeordneter Zusammenhäufung einen gröfseren Raum einnehmen oder mehr Zwischenräume zwischen sich lassen, als wenn sie regelmäfsig angeordnet, gleichsam mauerwerkartig, zusammengefügt werden (*Poggend. Annal., Bd. XX., S.* 477. u. *Bd. XXII., S.* 391.).

Nach den Beobachtungen von Fuchs (*Pogg. Ann., Bd. XXXI., S.* 577.), bietet das Schwefelantimon ein vollkommenes Analogon zum Vesuvian dar, das um so interessanter ist, als mit der Verminderung des specifischen Gewichts noch eine andere Aenderung der physischen Beschaffenheit, der Farbe nämlich, verknüpft ist. Im wohl auskristallisirten Zustande, als Antimonglanz, hat das Schwefelantimon ein specifisches Gewicht von 4,5 bis 4,7. Schmilzt man dies Mineral in einem Glasrohr und taucht es mit demselben schnell in eiskaltes Wasser, so ist es in amorphes Schwefelantimon verwandelt. Es hat dann das specifische Gewicht 4,15, und giebt, wiewohl es in Masse bleigrau ist, ein rothbraunes Pulver, während der Antimonglanz auch bei der gröfsten Zertheilung immer graulichschwarz bleibt. Schmilzt man dies amorphe Schwefelantimon nochmals und lässt es langsam erkalten, so zeigt es wiederum das strahlige Gefüge und, beim Zerreiben, die schwärzlichgraue Farbe des Antimonglanzes. Auch das aus Brechweinstein durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelantimon (nicht das officinelle) zeigt ein ähnliches Verhalten, und eben so der Zinnober. Durch Schmelzen und plötzliches Abkühlen in eiskaltem Wasser lässt sich letzterer in Quecksilbermohr, und dieser wiederum durch Schmelzen und langsames Erkalten in rothen Zinnober verwandeln.

In der Mineralogie nennt man amorph jedes Mineral, an welchem man keine Zeichen regelmäfsiger Formen erkennen hann; dieser Ausdruck ist gleichbedeutend mit derb, dicht, compact. *P.*

Amphibole s. Hornblende.

Amphidsalze nennt Berzelius die eigentlichen Salze, d. h. diejenigen Verbindungen, die aus einer binären Säure und einer binären Base bestehen, mag nun das Radikal in der Säure und in der Base mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur oder sonst einem andern elektronega-

Digitized by Google

üven Körper verbunden seyn. Berzelius hat diesen Namen gebildet, um dergleichen quaternäre Verbindungen mit einem Worte zu unterscheiden von den binären salzartigen Verbindungen, die das Chlor, Brom, Jod u. s. w. mit den elektropositiven Metallen eingehen, und die er Haloïdsalze nennt. Zu den Amphidsalzen gehören z. B. schwefelsaures Kali, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, kurz alle Sauerstoffsalze, Schwefelsalze u. s. w.; zu den Haloidsalzen dagegen z. B. das Kochsalz, der *Flussspath*, kurz alle Chloride, Bromide, Fluoride u. s. w. Selbst die Cyanide und analoge Verbindungen mit zusammengesetztem Radikale würden hieher zu rechnen seyn. *P.*

Amphigen s. Leucit.

Amphodelit. Ein von Nordenskiöld entdecktes, aber bis jetzt nur vorläufig beschriebenes Mineral, das in Finnland im Kalkbruch von Lojo vorkommt. Es hat in der Kristallform viel Aehnlichkeit mit dem Feldspath, besitzt das specifische Gewicht 2,763, und besteht aus Kieselerde 45,80, Thonerde 35,45, Kalkerde 10,15, Talkerde 5,05, Eisenoxydul 1,70 und Wasser (eingeschlossen der Verlust) 1,85, entsprechend der mineralogischen Formel: (C, f, mg) S + 3 AS. *P.*

Amygdalin. Entdeckt von Robiquet und Bourtron-Chalard. Formel: $N_2 C_{40} H_{54} O_{22}$.

Zusammensetzung (W. u. J. L.):

		wasserfrei
2 At. Stickstoff . .	177,036	3,069
40 At Kohlenstoff . .	3057,480	52,976
54 At. Wasserstoff .	336,949	5,835
22 At. Sauerstoff . .	2200,000	38,135
1 At. Amygdalin . .	5771,465	100,000

		kristallisirt
1 At. Amygdalin	5771,465	89,509
6 At. Wasser	674,880	10,491
1 At. kristall. Amygdalin . .	6446,365	100,000

Das Amygdalin ist ein Bestandtheil der bittern Mandel und wahrscheinlich auch der Kirschlorbeerblätter. Man erhält es auf folgende Weise: bittere Mandeln werden in gröbliches Pulver verwandelt, in einem passenden Gefäfse gelinde erwärmt, und zur Entfernung des fetten Oels so stark als möglich ausgepresst. Der Rückstand wird nun zweimal mit Weingeist von 90 — 95 pCt. kochend behandelt, die Flüssigkeit durch ein reines Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Die trübe Flüssigkeit, aus der sich noch eine Menge Oel ablagert, erhitzt man nun aufs neue; durch Filtriren wird sie klar erhalten. Man lässt sie mehre Tage ruhig stehen, nach welcher Zeit sich ein Theil des Amygdalins in Kristallen abscheidet, ein anderer, und zwar der gröfste, Theil bleibt gelöst. Man destillirt die Mutterlauge soweit ab, dass etwa $\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Volumens bleibt, lässt den Rückstand kalt werden und vermischt ihn mit seinem halben Volumen reinem Aether. Hierdurch wird alles aufgelöst gebliebene Amygdalin niedergeschlagen. Die in beiden Operationen erhaltene Ausbeute wird auf ein Filter gesammelt und zwischen Druckpapier so stark als möglich ausgepresst; es ist gemengt mit einer

Digitized by Google

grofsen Quantität fetten Oels, was ihm hartnäckig anhängt; dieses Oel wird von dem Papier gröfstentheils angesaugt. Um es ganz davon zu befreien, wird das gepresste Amygdalin in einer Flasche mit Aether geschüttelt, filtrirt und so lange mit Aether gewaschen, als ein Tropfen, auf einer Wasserfläche verdampft, noch eine sichtbare Oelhaut zurücklässt. Um es rein von Papierfasern etc. zu haben, wird es jetzt zum zweitenmale in starkem Alkohol gelöst, woraus es beim Erkalten beinahe gänzlich kristallisirt. Aus 4 Pfund bittern Mandeln erhält man im Durchschnitt 1 Unze reines Amygdalin. Aus Alkohol kristallisirt, erhält man das Amygdalin in blendendweifsen, perlmutterglänzenden Schuppen, welche kein Kristallwasser enthalten; es ist im Wasser leicht löslich und kristallisirbar. Aus einer bei 40° gesättigten Auflösung erhält man beim Erkalten farblose, durchsichtige, prismatische Kristalle, welche Wasser enthalten, was sie, indem sie weifs und undurchsichtig werden, bei 100 bis 120° verlieren. Die Auflösung des Amygdalins im Wasser besitzt einen schwach bittern Geschmack; sie wird durch starken Alkohol gefällt, von kochendem Alkohol sehr leicht, von kaltem Alkohol von 94 pCt. wird $^1/_{240}$ Amygdalin aufgelöst (W. u. J. L.), in Aether ist es unlöslich. Das Amygdalin ist indifferent gegen Auflösungen von Metallsalzen; durch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure wird es zerlegt. Destillirt man es mit Salpetersäure, so geht, unter Zersetzung derselben, Blausäure, Bittermandelöl und Ameisensäure über; es erzeugt sich etwas Benzoesäure. Die nämlichen Producte erhält man, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure und Manganhyperoxyd der Destillation unterwirft (W. u. L.). In concentrirte Schwefelsäure gebracht, löst es sich mit purpurrother Farbe auf, beim Erwärmen schwärzt sich die Säure.

Durch Alkalien wird es zerlegt, es entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt mit dem Alkali eine eigenthümliche Säure, die Amygdalinsäure, verbunden.

Das Amygdalin gehört durch seine Beziehungen, in welchen es zu einer Reihe von anderen Substanzen steht, zu den merkwürdigsten Körpern, welche die organische Chemie darbietet (siehe Bittermandelöl). Man weifs, dass bittere Mandeln, mit Wasser destillirt, ein flüchtiges Oel, das flüchtige Bittermandelöl, liefern, welches eine bemerkbare Menge von einer der giftigsten Säuren, nämlich Blausäure, enthält. Die nämlichen Substanzen sind Bestandtheile des Bittermandelwassers; sie sind theils darin aufgelöst, theils ist das Oel nur vertheilt in dem Wasser und giebt ihm ein milchähnliches Ansehen. Die gewöhnlichen Erfahrungen stimmen ferner mit den Beobachtungen von Planche und Henry und Guibourt überein (*Annales de Chimie et de Physique, XLIV. p.* 356.), dass das ausgepresste fette Oel keine Spur von flüchtigem Oel enthält; man bemerkt nur in dem Augenblicke den Geruch von Blausäure, wo die Bittermandelkleie mit Wasser befeuchtet wird. Werden aber andererseits die Mandeln mit Alkohol behandelt und das Amygdalin dadurch entfernt, so giebt die rückständige Kleie bei der Destillation mit Wasser keine Spur mehr von flüchtigem Oel, und man bemerkt nicht den geringsten Geruch nach Blausäure. Aus diesen Beobachtungen geht unzweideutig hervor, dass Blausäure und Bittermandelöl Producte sind von der Zersetzung des Amygdalins. Neuere Erfahrungen (W. u. J. L.) haben nun gezeigt, dass Amygdalin in Berührung mit Wasser und Emulsin, dem sogenannten vegetabilischen Eiweifs sowohl

Digitized by Google

der süfsen als bittern Mandeln, augenblicklich zerfällt in Blausäure und in Bittermandelöl. Eine gewöhnliche Emulsion von süfsen Mandeln eine Zeitlang in Berührung gelassen mit aufgelöstem Amygdalin und nachher destillirt, liefert diese Producte in reichlicher Menge; man kann also in der Mitwirkung dieses Emulsins bei der Bildung derselben keinen Zweifel hegen. In dem Zustande, wie das Emulsin in den bittern Mandeln enthalten ist, bewirkt es aber diese Verwandlung nicht; es bewirkt sie nicht bei Gegenwart von Aether und Alkohol, sie ist nur bei Gegenwart von Wasser bemerklich. Gegenwart von Wasser ist demnach eine Bedingung dieser Zersetzung, aber ein besonderer Zustand des Emulsins ist ebenfalls dazu erforderlich. Wenn man eine Emulsion von süfsen Mandeln zum Kochen erhitzt, so verliert sie ihre Wirkung auf das Amygdalin gänzlich; von dem coagulirten Emulsin kann also die Zersetzung nicht ausgehen. Die mit Weingeist kochend ausgezogene Kleie von bittern Mandeln löst sich zum grofsen Theil in Wasser; die Auflösung ist unklar, schäumt, verdickt sich in der Wärme und wird nach dem Erkalten zu einer weichen Masse, ähnlich wie Kleister.

Auch diese Auflösung, also das durch kochenden Weingeist veränderte Emulsin, hat auf das Amygdalin nicht die geringste Wirkung. Man könnte vermuthen, dass der Weingeist, der Kleie von bittern Mandeln, neben dem Amygdalin, einen Körper entzogen habe, dem die Wirkung vielleicht angehört, welche man, wie eben erwähnt, dem frischen Emulsin zuschreibt; allein die weingeistige Flüssigkeit, aus welcher das Amygdalin kristallisirt ist, müsste diesen Körper enthalten; wird nun diese von allem Weingeist befreit, mit Amygdalin und einer wässerigen Auflösung von durch Alkohol verändertem Emulsin vermischt, so bemerkt man weder in der Kälte noch Wärme die Entstehung von Blausäure und Bittermandelöl; auch behalten die mit kaltem Weingeist ausgezogenen süfsen Mandeln ihre zersetzende Wirkung. Es ist demnach als gewiss anzunehmen, dass von der eigenthümlichen, in kaltem Wasser löslichen und in heifsem gerinnbaren Materie der Mandeln die zerlegende Wirkung bedingt ist. Alle bis jetzt untersuchten Pflanzensäfte, welche reichliche Quantitäten von andern Arten des Pflanzeneiweifses enthalten, sind auf das Amygdalin ohne Wirkung.

Nach dem Vorhergehenden ist die Wirkung des Emulsins ähnlich der Wirkung des Ferments auf den Zucker, allein die Zersetzung des Amygdalins scheint nicht so einfach zu seyn. Zucker zerfällt durch die Gährung in Kohlensäure und Weingeist, ohne dass sonst ein anderes Product gebildet wird. Aus der Zusammensetzung des Amygdalins geht nun hervor, dass aufser Blausäure und Bittermandelöl noch ein dritter Körper gebildet werden muss. Zieht man von $N_2 C_{40} H_{54} O_{22}$ ab 2 At. Blausäure $= N_2 C_2 H_2$ und 2 At. Bittermandelöl $= C_{28} H_{24} O_4$, so bleibt $C_{10} H_{28} O_{18}$.

Durch Versuche, welche mit aller Sorgfalt angestellt wurden, hat man sich überzeugt, dass bei dieser Zersetzung noch Zucker und eine andere Säure erzeugt werden. Reines Amygdalin mit reinem, durch Weingeist aus der wässerigen Auflösung kalt gefälltem, Emulsin so lange bei einer Temperatur von 35° in Berührung gelassen, bis aller Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl verschwunden war, gab eine Flüssigkeit, welche sehr süfs schmeckte und durch Zusatz von Hefe in lebhafte Gährung gerieth. Die gegohrene Flüssigkeit zeigte eine stark saure Reaction. Wenn man nun von $C_{10} H_{28} O_{18}$ abzieht 1 At. Traubenzucker $C_6 H_{14} O_7$, so

Digitized by Google

bleibt $C_6 H_{14} O_{11}$, welche Formel 2 At. Ameisensäure $2 (C_2 H_2 O_3)$ und 5 At. Wasser $5 H_2 O$ entspricht. Jedenfalls enthält das Amygdalin die Elemente von

	N	C	H	O
2 At. Blausäure	2	2	2	
2 At. Bittermandelöl . .		28	24	4
1 At. Traubenzucker . .		6	14	7
2 At. Ameisensäure . . .		4	4	6
5 At. Wasser			10	5
	N_2	C_{40}	H_{54}	O_{24}

Es scheint hiernach die Wirkung des Emulsins der des Ferments bei der Gährung ähnlich, insofern man nämlich nicht begreift, auf welche Weise sie vor sich geht. Die Säure, welche nach der Zersetzung des Amygdalins und nach der Zerstörung des Zuckers zurückbleibt, scheint eine Doppelverbindung von Ameisensäure mit verändertem Emulsin zu seyn; von ihrer näheren Untersuchung dürfte man wohl die Erklärung dieser räthselhaften Zersetzung erwarten können. Jedenfalls ergiebt sich aus dem ganzen Verhalten des Amygdalins, dass es fertig gebildetes Bittermandelöl enthält, in einem eigenthümlichen Zustande der Verbindung mit anderen Materien, von denen es sich trennt durch Oxydation der letzteren oder durch Berührung mit Emulsin.

Die Anwendung dieser Erfahrungen auf die Darstellung eines wichtigen Arzneimittels, nämlich des Bittermandelwassers, wird man aus dem Verhalten des Amygdalins entnehmen können. Bittere Mandeln, mit kochendem Wasser angerührt, liefern bei der Destillation nicht die kleinste Spur Bittermandelöl, lässt man sie zerstofsen mehre Tage in Berührung mit kaltem Wasser, so geben sie die gröfste Menge.

Ein dem Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser in seiner Wirkung gleiches Arzneimittel erhält man, wenn man einer Emulsion von süfsen Mandeln eine gewisse Quantität Amygdalin, in Wasser aufgelöst, zusetzt. Eine solche Auflösung würde dem gewöhnlichen Mittel weit vorzuziehen seyn, indem es sich nach Belieben verstärken oder verdünnen lässt und unter allen Umständen von nie wechselnder Beschaffenheit und von constantem Gehalte an Blausäure und Bittermandelöl erhalten werden kann. 17 Gran Amygdalin liefern 1 Gran wasserfreie Blausäure. Wenn man mithin 34 Gran Amygdalin mit 66 Gran Mandelemulsion vermischt, so dass das Gesammtgewicht beider 100 Gran beträgt, so hat man eine Flüssigkeit von derselben Stärke, wie die medicinische Blausäure nach der preufsischen Pharmacopoe. $\frac{1}{5}$ Gran Amygdalin entspricht mithin 1 Gran medicinischer Blausäure, wonach sich jede Dosis bei der Verordnung des Arztes einrichten lässt. In einer Auflösung z. B. von 1 Gran Amygdalin in 3 Unzen Mandelemulsion, enthält jede Unze Flüssigkeit 1 Gran medicinische Blausäure. *L.*

Amygdalinsäure. Zersetzungsproduct des Amygdalins mit Alkalien. — Formel: $C_{40} H_{52} O_{24}$

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (W. u. J. L.):

40 At. Kohlenstoff	3057,480	52,879
52 At. Wasserstoff	324,469	5,613
24 At. Sauerstoff	2400,000	41,508
1 At. Amygdalinsäure . .	5781,949	100,000

Digitized by Google

Wenn man Amygdalin mit verdünnten Auflösungen von ätzenden Alkalien kocht, so wird es zerlegt in Ammoniak, was sich entwickelt, und in Amygdalinsäure. Am besten erhält man diese Säure aus dem Barytsalz, durch vorsichtige Ausfällung des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure. Man erhält eine Flüssigkeit, welche, bis zur Syrupconsistenz abgedampft, zu einer weichen, undeutlichen, kristallinischen Masse in der Kälte gerinnt; in gelinder Wärme ausgetrocknet, ist sie gummiartig, zieht aus der Luft mit grofser Begierde Feuchtigkeit an, ist im Wasser sehr leicht, in kaltem Weingeist von 94 pCt. unlöslich, in kochendem sehr schwer löslich. Die Auflösung im Wasser besitzt einen schwachsauren Geschmack.

Erwärmt man die Säure oder eines ihrer Salze, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, mit Manganhyperoxyd, so zerlegt sie sich in Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl.

Diese Säure entsteht aus Amygdalin, indem zu den Bestandtheilen dieses Körpers 2 At. Wasser hinzutreten, während 2 At. Ammoniak daraus entwickelt werden.

$$N_2C_{40}H_{54}O_{22} + H_4O_2 = N_2C_{40}H_{58}O_{24} - N_2H_6 = C_{40}H_{52}O_{24}$$

Diese Säure scheint eine Doppelverbindung zu seyn von Bittermandelöl, wasserfreier Ameisensäure und Zucker, und die Zusammensetzung derselben kann als ein Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung des Amygdalins angesehen werden, insofern nämlich beide nur darin von einander abweichen, dass die bei der Zerlegung des Amygdalins erwähnte Blausäure in Ammoniak und Ameisensäure zerfallen ist.

L.

Amygdalinsaure Salze. Die bis jetzt dargestellten Salze dieser Säure werden am leichtesten durch Wechselzersetzung des Barytsalzes mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen dargestellt; sie sind nicht kristallisirbar, alle neutralen sehr leicht löslich; ein einziges basisches Bleisalz ist unlöslich.

Amygdalinsaurer Baryt. Zur Darstellung dieses Salzes löst man Amygdalin in reinem Barytwasser auf, kocht so lange, als man noch die mindeste Spur von entweichendem Ammoniak bemerkt, schlägt den überschüssig zugesetzten Baryt durch einen Strom von Kohlensäure, und den aufgelösten sauren kohlensauren Baryt durch Kochen nieder, filtrirt und dampft die klare Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz ab. In einem auf 140° C. erhitzten Raume trocknet die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen, gummiartigen, rissigen Masse aus, welche bei 160—170° Wasser verliert, weifs und porzellanartig wird. Das Salz verträgt eine Temperatur von 180—190° ohne Zersetzung. Seine Zusammensetzung ist folgende:

40	At. Kohlenstoff	3057,480	45,519
52	At. Wasserstoff	324,469	4,814
24	At. Sauerstoff	2400,000	35,466
1	At. Baryt	956,880	14,199
1	At. wasserfreies Salz . .	6738,829	100,000

L.

Amylonsäure. Durch Erhitzen eines Gemisches von Stärkemehl, Mangansuperoxyd und wässeriger Salzsäure in einer Retorte, erhielt Tünnermann ein saures Destillat, welches, durch Sättigen mit kohlensaurem Kalk und Abdampfen, ein leicht kristallisirbares Salz, amylonsau-

Digitized by Google

ren Kalk, gab, während Calciumchlorid in der Mutterlauge blieb. Durch Destillation des Kalksalzes mit verdünnter Schwefelsäure wurde die Amylonsäure abgeschieden; sie roch stechend und bildete Salze, welche, wie die Säure selbst, Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Auflösungen reducirten. Diese vermeintlich eigenthümliche Säure ist Ameisensäure.

O.

Amylum. Der allgemeine Name für die (ohne Mühle gewonnenen, ἄμυλον,) Satzmehle der verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheile. Das Amylum ist kein einfacher näherer Bestandtheil der Pflanzen (siehe Amidon); es wird behufs technischer Benutzung häufig fabrikmäfsig abgeschieden (siehe Stärke, Stärkefabrikation). Wegen einzelner abweichender Eigenschaften haben die Satzmehle einiger Pflanzen besondere Namen erhalten (siehe Flechtenstärkemehl, Inulin). *O.*

Analcim (*Analcime*). Ein zum regulären Kristallsystem gehörendes, vorzüglich in Würfeln, Trapezoëdern und in Würfeln mit dreifach zugespitzten Ecken kristallisirendes Mineral. Es ist durchsichtig bis durchscheinend, farblos, nur zufällig bläulich-, graulich-, gelblichweifs, bis fleischroth gefärbt; härter als Apatit und vom specif. Gewicht = 2,0 — 2,2. Strich und Pulver sind weifs. Beim Reiben schwach elektrisch, daher sein Name, von ἄναλκις, kraftlos. Vor dem Löthrohre schmelzen dünne Stückchen zu klarem, etwas blasigem Glase. Nach H. Rose*) besteht der Analcim von Catania und von Fassa (sogenannter Sarcolith, aus 55,12 Kieselsäure, 22,99 Alaunerde, 13,53 Natron und 8,27 Wasser, und ist also ein gewässertes kieselsaures Alaunerde-Natron = $(3\,NO + 2\,SiO_3) + 3\,(Al_2O_3 + 2\,SiO_3) + 6\,H_2O$. Begleitet von Kalkspath, Chabasit, Apophyllit, Mesotyp etc., findet sich der Analcim in den Blasenräumen älterer und neuerer vulkanischer Felsgesteine; so namentlich zu Aussig in Böhmen, Seisser Alpe in Tyrol, Cyklopeninseln, Vicenza, Färöern u. s. w. Der Analcim ist im Vicentinischen zuerst entdeckt, später von Dolomieu auf den Cyclopen. Nach Brewster polarisirt der Analcim das Licht auf eine eigenthümliche Art, und macht dadurch eine Ausnahme von den Mineralkörpern des regulären Kristallsystems.

M.

Analyse, anorganische. Der Zweck der anorganischen Analyse ist die Ausmittelung der Bestandtheile anorganischer Körper und des Gewichtsverhältnisses, in welchem sie mit einander verbunden sind.

Mit der genauen und gründlichen Erforschung der Natur der Körper, ihrer Eigenschaften und Verbindungen, hat die Analyse gleichen Schritt gehalten; sie waren früher so wenig von einander zu trennen, dass mit der Vervollkommnung der Analyse zugleich die Fundamente der Wissenschaft gelegt waren.

Vor wenigen Jahrzehnten, wo die Eigenschaften und Verbindungen vieler Elemente noch unbekannt oder nicht gehörig erforscht waren, war die anorganische Analyse eine der schwierigsten Aufgaben; der Analytiker hatte allen Scharfsinn nöthig, um Unbekanntes von Bekanntem zu unterscheiden. Damals war die Entdeckung eines neuen Metalls, einer neuen Erde von grofser Wichtigkeit, denn die Analyse erhielt dadurch neue und dauerhafte Stützen. Jetzt ist mit den Fortschritten der Wissenschaft

*) Gilb. Annal., Bd. 72, S. 181.

Digitized by Google

die Analyse eine Kunst geworden, welche in feste Regeln gebracht ist. Die Entdeckung eines neuen Körpers ist oft weniger schwierig, als die Ausmittelung seiner Natur und Verbindungen, geworden, und dies ist nun gerade der Punkt, wo der abgeschlossene Theil einer Wissenschaft als völlig ausgebildet und als Gemeingut, einem jeden zugänglich, betrachtet werden kann.

Wenzel und Klaproth haben zuerst durch strenge Ausübung manueller Vorsichtsmafsregeln die Möglichkeit gezeigt, zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen; allein erst seit der Begründung der Richter'schen Lehre konnte die Analyse einer Verbindung zu dem Range einer chemischen Wahrheit erhoben werden.

Es wäre dem Zwecke dieses Buches entgegen, die Menge der berühmten und ausgezeichneten Männer zu nennen, und den Antheil zu entwickeln, den sie an der Ausbildung der Analyse genommen haben; wir dürfen aber die Bemerkung nicht übergehen, dass es hauptsächlich die zahlreichen und wichtigen Arbeiten von Berzelius und die davon ausgehenden Anregungen sind, denen man die Vervollkommnung und Vollendung derselben zu danken hat.

Es kann ferner unsere Absicht nicht seyn, die Grenzen des weitläuftigen Gebietes der anorganischen Analyse zu erreichen; wir müssen uns mit den allgemeinsten Umrissen begnügen.

Ehe man sich damit beschäftigt, die Bestandtheile einer Verbindung dem Gewicht nach zu bestimmen, muss man wissen, welche Bestandtheile überhaupt darin enthalten sind.

Daher zerfällt die anorganische Analyse in die qualitative und die quantitative; die erstere muss der letzteren stets vorangehen.

Beide Arten der Analyse setzen die vollkommenste Bekanntschaft mit allen chemischen Arbeiten voraus, aber die qualitative Analyse insbesondere stellt die Kenntnisse und den Scharfsinn des Chemikers auf die Probe. Man muss eine grofse Vertrautheit mit dem Gange besitzen, den man einschlagen muss, um die Bestandtheile eines Körpers zu ermitteln, und muss den Weg schon öfters zurückgelegt haben, ehe man dahin gelangt, alle Fehltritte zu vermeiden. Am besten verschafft man sich diese Uebung in dem Laboratorium eines praktischen Chemikers; das Bekanntwerden mit einer Menge von Handgriffen, Vorsichtsmafsregeln, sehr unbedeutend scheinenden Kleinigkeiten, welche aber die Arbeiten erleichtern und die ihnen eine grofse Sicherheit geben, kann man sich auf keine schnellere und gründlichere Weise verschaffen.

Die Ausführung einer guten quantitativen Analyse ist eine sehr schwierige Aufgabe; es gehört ein grofser Aufwand von Zeit, Geduld, Sorgfalt und Genauigkeit dazu, wenn die Analyse jeder Anforderung genügen soll. Mangel an Gewissenhaftigkeit in der Angabe der Resultate ist stets die Folge einer falschen Ehrbegierde, welche für kurze Zeit ohne grofse Anstrengung sich den Schein des Verdienstes erwerben will, oder der einer unklugen Unbesonnenheit, deren Strafe unvermeidlich ist und auf dem Fufse folgt.

Zur Haupteigenschaft des Analytikers gehört ferner die Selbstüberwindung, das Resultat, dem man entgegensieht, mit Ruhe zu erwarten, anstatt es durch seinen Eifer beschleunigen zu wollen. Man kann nicht genug darauf aufmerksam machen, wie sehr dieser Eifer ein gefährlicher Feind der guten quantitativen Analyse ist. Nur wenige Personen sind im Stande, ihn zu zügeln oder die Gleichgültigkeit zu überwinden, welche

Digitized by Google

die Folge einer anhaltenden und langweiligen Beschäftigung ist. Vielen von unsern Chemikern verdankt man die scharfsinnigsten und wichtigsten Untersuchungen, und legt nicht den geringsten Werth auf ihre quantitativen Analysen, eben weil ihr Eifer ihnen stets in diesem Felde als neckender Kobold in den Weg tritt; es ist der Stein des Sisyphus, der alle ihre Anstrengungen bei einem gewissen Punkte vernichtet. Man sieht, dass sich Beides nicht immer mit einander vereinigen lässt.

Wir werden in dem Folgenden lediglich die Verfahrungsweisen beschreiben, welche man befolgt, um gewisse Klassen von chemischen Verbindungen von einander zu trennen. Bei jedem einzelnen Körper findet man die besonderen Methoden angeführt, welche zur Scheidung der Individuen einer jeden Klasse benutzt werden. Also bei Antimon findet man für die qualitative Analyse den Artikel »Antimon, Scheidung von«, und für die quantitative Bestimmung einen andern: »Antimon, Bestimmung des.«

Vorarbeiten zur Analyse einer festen organischen Substanz. Vor allem Anderen hat sich der Analytiker durch die Untersuchung der physischen Eigenschaften des Körpers, welcher untersucht werden soll, Aufschlüsse über seine Natur zu verschaffen.

Der Körper kann flüchtig, sublimirbar, brennbar seyn, er kann Bestandtheile enthalten, die eine Zersetzung bei einer hohen Temperatur erleiden: alles dies erfährt man sogleich, wenn man ihn an der Luft und in einem trocknen Proberöhrchen zum Glühen erhitzt. Man hat darauf zu achten, ob sich brennbare oder saure Gase, oder überhaupt die Producte der Destillation organischer Körper entwickeln, und sich zu versichern, ob, wenn flüchtige Producte auftreten, ein feuerbeständiger Rückstand bleibt.

Wenn der Körper beim Glühen seine Farbe ändert, so muss man zu erfahren suchen, ob sein Gewicht zu- oder abnimmt, und bei Entwicklung nicht brennbarer Gasarten, ob das Verbrennen davon unterhalten wird oder nicht.

Meistens erhält man beim Glühen von Mineralsubstanzen Wasser, und man hat zu untersuchen, wie sich dieses Wasser gegen Reactionspapiere verhält; es kann Fluorwasserstoffsäure, Fluorbor oder eine andere Säure enthalten; enthält es Fluorwasserstoffsäure, so wird das Glas angegriffen etc.

Manche Verbindungen von Metalloxyden mit organischen Säuren geben beim Glühen Kohle, und das Metalloxyd wird reducirt; oder man hat eine Mineralsubstanz vor sich, in welcher organische Bestandtheile enthalten sind, die die Scheidung erschweren; in diesem Falle erleichtert man sich die Untersuchung der anorganischen Bestandtheile, wenn man vor der eigentlichen Analyse die verbrennliche Substanz durch Glühen in einem offenen Porzellantiegel zu zerstören sucht. Bei allen Metallverbindungen muss man zu diesem Glühen die Anwendung von Platintiegeln vermeiden, weil das Platin mit vielen Metallen leichtflüssige Legirungen eingeht, deren Bildung den Tiegel zu Grunde richtet; man hat insbesondere Blei- und Arsenikverbindungen zu fürchten.

Die jetzt folgenden Operationen haben den Zweck, den Körper in die zur Analyse geeignetste Form, nämlich in den flüssigen Zustand, zu versetzen, ihn löslich in irgend einer Flüssigkeit zu machen. Dieser Operation muss die Vorbereitung des Körpers in den Zustand vorangehen, in welchem er zur Auflösung am geschicktesten ist; er muss fein ge-

Digitized by Google

pulvert oder geschlämmt werden. In den Artikeln Pulverisiren und Schlämmen sind diese Operationen ausführlich beschrieben. Wir machen ganz besonders darauf aufmerksam, wie sehr die Analyse durch nachlässiges oder unvollkommenes Pulvern und Schlämmen bei vielen, hauptsächlich kieselsauren, Verbindungen verlangsamt und erschwert wird, und wie sehr die Genauigkeit der Analyse darunter leidet.

Man versucht nun zuvörderst, ob sich der Körper im Wasser vollständig oder nur theilweise löst; im letzteren Falle wird ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einem Platinblech verdunstet, einen sehr sichtbaren Fleck hinterlassen; die Bestandtheile des aufgelösten und unaufgelösten Theils sind alsdann von einem jeden für sich auszumitteln. Löst sich der Körper nicht im Wasser, so muss man die Wirkung von verdünnter oder concentrirter Chlorwasserstoffsäure versuchen; man hat hierbei auf die Entwickelung der Gasarten zu achten; kohlensaure Verbindungen entwickeln kohlensaures Gas mit Aufbrausen, Hyperoxyde Chlorgas, viele Schwefelmetalle Schwefelwasserstoffsäure. Die Chlorwasserstoffsäure löst den Körper entweder vollkommen auf, oder sie hinterlässt einen Rückstand; im letzteren Falle hat man stets schon die vollständige Scheidung von einem oder mehreren Bestandtheilen bewirkt, und aus diesem Grunde muss der unauflösliche Rückstand von der Flüssigkeit sorgfältig getrennt und für sich untersucht werden; man muss suchen, ihn durch weitere Behandlung, die mit den folgenden Operationen zusammenfallen, auflöslich zu machen. Ist der Körper in Chlorwasserstoffsäure nicht löslich, oder hinterlässt er einen Rückstand, so hat man nun sein Verhalten gegen Salpetersäure oder Königswasser zu prüfen. Viele Schwefelmetalle hinterlassen bei Behandlung mit Salpetersäure Schwefel, der bei hinlänglich fortgesetzter Einwirkung als gelbe Tropfen in der Flüssigkeit herumschwimmt, oder Selen, was als zähe braune Masse abgeschieden wird. Stets ist alsdann in der Flüssigkeit neugebildete Schwefel- oder selenige Säure vorhanden, und bei der quantitativen Analyse ist hinsichtlich der Bestimmung des Schwefels oder Selens auf das Aufgelöste Rücksicht zu nehmen.

Ist der Körper in keiner der erwähnten Säuren auflöslich, so hat man entweder eine schwefelsaure, phosphorsaure, arseniksaure oder eine Chlor-, Brom, Jod-, Cyan(?)-Verbindung vor sich; durch Kochen oder Glühen mit kohlensaurem Natron werden diese zersetzt und nach dem Entfernen des neuentstandenen schwefelsauren, phosphorsauren oder arseniksauren Natrons durch sorgfältiges Auswaschen findet man den Rückstand alsdann leicht in Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure löslich.

Die meisten kieselsauren, Zirkonerde-, tantalsauren und titansauren Verbindungen lassen sich durch Kochen mit Säuren nicht auflösen; bei diesen erlangt man seinen Zweck durch Glühen oder Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Kalihydrat, einem Gemenge von kohlensaurem Baryt mit Barythydrat oder saurem schwefelsauren Kali in Platin- oder, wenn Kalihydrat angewendet wurde, in Silbertiegeln, so wie in dem Art. Aufschliefsen weitläufig beschrieben ist.

Bei der Auflösung der geglühten Masse hat man einige Vorsichtsmafsregeln zu beachten; sie lässt sich meistens bei schwachem Zusammendrücken der Wände des Tiegels so weit ablösen, dass sie beim Um-

Digitized by Google

den des Tiegels herausfällt; sie wird als ganzes Stück oder mit dem Tiegel, wenn sie nicht abgelöst werden kann, in einem hohen Glasgefäfs mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen. Um durch das entstehende Aufbrausen keinen Verlust zu erleiden, muss das Gefäfs mit einer Glasscheibe bedeckt oder etwas geneigt werden.

Die Substanz löst sich entweder vollständig in der Säure auf oder es bleiben in der Flüssigkeit gallertartige Flocken schwimmen; in beiden Fällen ist man über das vollkommene Aufgeschlossenseyn des Minerals nicht in Zweifel, bleibt hingegen ein schweres sandiges Pulver zurück, so besteht dies meistens in unaufgeschlossener Substanz, die man zum zweiten Male auf die nämliche Art zu behandeln hat. Jedenfalls hat man den Rückstand vor dem Löthrohr zu prüfen (s. Kieselerde). Besondere Methoden, um chemische Verbindungen aufzulösen, wendet man in einigen Fällen bei Schwefel- und Arsenikmetallen an; sie haben den Zweck, zu gleicher Zeit eine Scheidung mehrer Bestandtheile zu erlangen; so z. B. lösen sich manche Schwefel- und Arsenikmetalle mit Leichtigkeit in Säuren auf, aber da die Trennung und Bestimmung des Arseniks aus der sauren Auflösung schwierig ist, so zieht man es vor, das Mineral, mit 3 Th. Salpeter und 1 Th. kohlensaurem Natron gemischt, in einem Porzellantiegel zum Glühen zu bringen. Nach erfolgter schwacher Verpuffung ist Arsenik und Schwefel in Arsenik- und Schwefelsäure verwandelt, die mit dem vorhandenen freien Alkali in Verbindung treten. Wird die Masse nun ausgelaugt, so kann man aus der Flüssigkeit durch Fällung der Säuren den Schwefel und Arsenik bestimmen, während der Rückstand die davon befreiten, in Säuren nun leicht löslichen Metalloxyde enthält. Nach einem anderen Verfahren kann man die nämlichen Metallverbindungen zur Auflösung vorbereiten und eine gleichzeitige Trennung einiger Bestandtheile bewirken, wenn man sie fein gepulvert in einem Strome von getrocknetem Chlorgas erhitzt; die Verbindung des Chlors mit den Metallen und den genannten brennbaren Körpern erfolgt leicht bei schwacher Erwärmung; nun ist Schwefel- und Arsenikchlorür flüchtig, während die Verbindungen von Kobalt, Nickel etc. mit Chlor so gut wie feuerbeständig sind; letztere bleiben als im Wasser auflösliche Chlormetalle zurück, während die ersteren in einem Gefäfse mit Wasser aufgefangen und bestimmt werden können. Dieses Verfahren ist sehr genau, aber da Kupferchlorid und Eisenchlorid ebenfalls flüchtig sind, so ist es in den meisten Händen weniger zuverlässig und bequem, als die vorhergehende Methode.

Nachdem man nun auf die eine oder die andere der beschriebenen Verfahrungsweisen dahin gelangt ist, den Körper in Auflösung zu bringen, so hat man die Frage: »Welches sind die Bestandtheile der Auflösung?« zu beantworten. Bei Mineralien hat man durch die mineralogische Bestimmung und durch das Verhalten des Körpers vor dem Löthrohr Andeutungen genug, seine Aufmerksamkeit auf schon bekannte Bestandtheile zu richten; aber dies ist nicht bei Allen der Fall.

Die Fragen nach der Anwesenheit dieses oder jenes Körpers werden durch Zusammenbringen der Auflösung mit bekannten Verbindungen beantwortet, die man Reagentien nennt. Aus den hierdurch entstehenden Veränderungen und Erscheinungen, welche auf der Bildung neuer Verbindungen von bekannten Eigenschaften beruhen, schliefst man nun auf das Vorhandenseyn eines Körpers. Man hat also die Gewissheit, dass der Körper *A* z. B. in der Auflösung vorhanden ist, wenn es ge-

Digitized by Google

fingt, ihn selbst daraus im reinen Zustande oder in irgend einer bekannten Verbindung mit einem andern Körper abzuscheiden. Man habe z. B. in die Auflösung ein Stück Kupferblech gesteckt; nach einiger Zeit sieht man das Kupfer mit metallisch glänzenden weifsen oder grauen Schuppen bedeckt, welche alle Eigenschaften eines regulinischen Metalls besitzen. Ehe man nun einen Schluss auf die Natur des gefällten Metalls machen kann, muss eine förmliche Untersuchung seiner Eigenschaften vorhergehen, wenn die Eigenschaften der Säure, worin das gefällte Metall aufgelöst war, und die des fällenden Körpers nicht selbst als Grundlage des Schlusses dienen können.

War das Auflösungsmittel Chlorwasserstoffsäure, so kann das niedergeschlagene Metall kein Silber seyn, weil Silber in dieser Säure nicht löslich ist. Metallisches Kupfer schlägt Zinn, Blei, Wismuth, Metalle, welche unter manchen Umständen ebenfalls in weifsen oder weifsgrauen glänzenden Schuppen gefällt werden, nicht nieder; man ist demnach gewiss, dass diese Metalle nicht vorhanden sind. Platin und die Platinmetalle werden durch Kupfer gefällt, aber meistens nicht als glänzende Schuppen, sondern als schwarzes Pulver oder graue Rinden; war das Metall ursprünglich in Salpetersäure aufgelöst, so kann es kein Platin gewesen seyn, indem dieses in Salpetersäure nicht löslich ist. Es war mithin Platin oder eins der Platinmetalle, wenn das ursprüngliche Auflösungsmittel Königswasser war, oder es kann nur Silber, möglicherweise auch Palladium, seyn, wenn es in Salpetersäure aufgelöst gewesen ist. Es ist leicht, beide von einander zu unterscheiden. Auf diese oder eine ähnliche Art werden nun alle durch Reagentien hervorgebrachten Veränderungen beurtheilt, und es ist klar, dass, je gründlicher die chemischen Kenntnisse des Analytikers sind, desto schneller, leichter und sicherer wird er über die Natur der durch das Reagens hervorgebrachten Veränderungen im Reinen seyn.

Man wird sich leicht denken können, dass man die Auflösung des zu untersuchenden Körpers nicht aufs Gerathewohl mit einem beliebigen Reagens zusammenbringen darf; es muss hier eine gewisse Ordnung oder Reihenfolge der Reactionen beobachtet werden; man wendet zuerst »allgemeine Scheidungsmittel« an.

Unter den allgemeinen Scheidungsmitteln begreift man eine Klasse von chemischen Reagentien, welche gegen eine begrenzte Anzahl von Verbindungen ein gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Zu dieser Klasse gehören: Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Ammoniak, Kalihydrat, Aetzammoniak, kohlensaurer Baryt.

Bei ihrer Anwendung im Beginn der Analyse hat man nicht den Zweck, einen einzelnen Körper von einem andern zu scheiden, obwohl sie in unzähligen Fällen auch dazu benutzt werden, sondern man will mit ihrer Hülfe die vorhandenen Bestandtheile in bestimmte Gruppen trennen, wodurch ihre weitere Scheidung und Erkennung vorbereitet wird. Der Grund, worauf diese Anwendung sich stützt, wird, wenn wir an das Verhalten der Schwefelmetalle erinnern, sogleich in die Augen fallen.

1) Eine Reihe von Schwefelmetallen ist im Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich;

2) eine Anzahl von der vorhergehenden Reihe Schwefelmetallen bildet mit Alkali-Sulfüren salzartige, im Wasser lösliche Verbindungen;

3) eine dritte Reihe zerlegt das Wasser bei Gegenwart von Säuren und ist in verdünnten Säuren löslich;

Digitized by Google

4) eine vierte Reihe löst sich im Wasser auf.

Denken wir uns nun alle Metalle in Auflösung vorhanden, und fragen wir: was wird geschehen, wenn wir diese Auflösung nach und nach mit Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelammonium behandeln, so ist klar, dass diejenigen Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser und verdünnten Säuren nicht löslich sind, durch die Schwefelwasserstoffsäure gefällt werden, während alle andern in der Auflösung zurückbleiben.

Wenn man jetzt die Auflösung mit Schwefelammonium versetzt, so werden davon alle anderen Metalle gefällt werden, deren Schwefelmetalle in Säuren, aber nicht in Wasser löslich sind. Die Metalle der eigentlichen Erden gehen mit Schwefel auf nassem Wege keine Verbindung ein; diese werden von Schwefelammonium als Oxyde gefällt. Zuletzt bleiben die Metalle der eigentlichen Alkalien und alkalischen Erden in Auflösung.

Man hat auf diese Weise drei Gruppen, welche ausnehmend leicht von einander unterschieden werden können; eine vierte erhält man endlich noch, wenn man die Schwefelmetalle, welche durch Schwefelwasserstoffsäure aus der sauren Auflösung gefällt worden sind, mit Schwefelammonium digerirt; es löst sich davon eine gewisse Anzahl auf, und die andern bleiben ungelöst zurück.

Durch ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoffsäure und Schwefelammonium zerfallen die Metalle demnach in folgende Abtheilungen:

I. Gruppe II. Gruppe		III. Gruppe		IV. Gruppe
durch Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen fällbar		durch Schwefelammonium fällbar		weder durch Schwefelwasserstoffsäure noch durch Schwefelammonium fällbar
in Schwefelammonium löslich	in Schwefelammonium nicht löslich	als Schwefelmetalle	als Oxyde	
Antimon,	Blei,	Eisen,	Beryllerde,	Ammonium,
Arsenik,	Cadmium,	Kobalt,	Ceroxydul,	Baryt,
Gold,	Iridium,	Mangan,	Chromoxyd,	Kali,
Molybdän,	Kupfer,	Nickel,	Tantal,	Lithion,
Platin,	Osmium,	Uran,	Thonerde,	Magnesia,
Selen,	Palladium,	Zink.	Titansäure,	Natron,
Tellur,	Quecksilber,		Yttererde,	Strontian.
Zinn.	Silber,		Zirkonerde.	
	Wismuth.			

Durch Anwendung der erwähnten anderen allgemeinen Scheidungsmittel gelangt man dann zu weiteren Unterabtheilungen. Um nur einen Begriff zu geben, von welchen Grundsätzen man in Beziehung auf die Ordnung, in der sich diese Reagentien folgen, ausgeht, behandeln wir zur weiteren Scheidung die Schwefelmetalle der dritten Gruppe nach einander mit einer verdünnten Säure, und die erhaltene Auflösung mit Salmiak und sodann mit Ammoniak; so weifs man, dass ein Theil dieser Metalloxyde mit Ammoniaksalzen lösliche Verbindungen bildet, während ein anderer Theil davon aus der Auflösung gefällt wird.

Von den durch Ammoniak gefällten löst sich ein Theil in Kalihydrat, ein anderer in kohlensaurem Ammoniak, und ein dritter ist in beiden unlöslich.

Digitized by Google

Bei der Auflösung der Schwefelmetalle und Metalloxyde der dritten Gruppe bleiben ungelöst:

Titansäure, Tantalsäure;

in der ammoniakalischen Auflösung bleiben zurück:

Kobaltoxyd, Mangan, Nickel, Zink;

von dem mit Ammoniak erhaltenem Niederschlag lösen sich beim Kochen mit Aetzkali auf:

Thonerde, Beryllerde.

Wird der Rückstand nach Entfernung des Kali's mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, so lösen sich:

Ceroxydul und Oxyd, Uranoxyd, Yttererde, Zirkonerde;

es bleiben ungelöst:

Chromoxyd, Eisenoxyd.

Man hat demnach hier 5 Unterabtheilungen aus einer einzigen Gruppe bekommen; die Eigenschaften und das Verhalten der Individuen jeder einzelnen Unterabtheilung gegen andere chemische Verbindungen giebt nun Mittel genug an die Hand, um sie weiter von einander zu trennen. Diese Scheidungsmittel sind, wie schon früher erwähnt, bei jedem einzelnen Artikel angeführt; zur völligen Verständigung bemerken wir nur noch folgendes: Bei einem Individuum der ersten Gruppe, z. B. bei Arsen, ist angegeben, wie es von Antimon, bei Gold, wie es von Antimon und Arsen und den anderen Individuen der nämlichen Gruppe in der Analyse geschieden wird, indem man seine Scheidung von den Metallen der 2ten, 3ten und 4ten Gruppe als aus diesem Artikel bekannt voraussetzt. Nur in besonderen Fällen, wo man bessere und bequemere Mittel anwendet, um ein oder mehrere Metalle der einen Gruppe von einem oder mehreren Metallen der anderen Gruppen zu scheiden, findet man sie angegeben.

Man muss sich nun erinnern, dass man bei der Analyse anorganischer Substanzen selten mehr als 4 oder 5 Bestandtheile aufzusuchen hat, und dass die Natur dieser Bestandtheile in der grofsen Mehrzahl der Fälle durch die äufsere Beschaffenheit des Minerals angedeutet wird. In metallischen Fossilien wird man vorzugsweise schwere Metalle, in kieselsauren Verbindungen die eigentlichen und alkalischen Erden aufzusuchen haben; zwei oder drei Metalle, namentlich Eisen und Mangan, fehlen in den letzteren übrigens nur selten, auf ihr Vorhandenseyn muss deshalb besondere Rücksicht genommen werden.

Man wird ferner in einem gefärbten Niederschlag wohl ein Gemenge mit farblosem vermuthen können, nie wird man aber in einem weifsen Niederschlag ein Metall aufsuchen, welches durch das Niederschlagungsmittel mit irgend einer Farbe gefällt wird.

Wir werden bei allen denjenigen Körpern, die selten oder sehr selten vorkommen, oder bei denen man ganz eigenthümliche Methoden befolgt, wie bei Platin-, Tantalsäure-, Titansäure-, Molybdän-Verbindungen etc. etc. etc., diese besonderen Scheidungswege ausführlich beschreiben; bei Platin findet man in dem Art. »Platinerze, Analyse der« etc.

Die Bestandtheile einiger Klassen von anorganischen Verbindungen sind sich in manchen Fällen so gleichbleibend, dass wir es für zweckmäfsig halten, sie hier anzugeben, und die Methode anzudeuten, welche zu ihrer Analyse am besten befolgt wird.

Diese sind 1) kieselsaure Salze [die am häufigsten vorkommenden Mineralien], und 2) Mineralwasser.

Digitized by Google

Analyse kieselsaurer Verbindungen.

Die gewöhnlichsten Bestandtheile der Mineralien sind: 1) Kieselsäure, 2) Thonerde, 3) Magnesia, 4) Kalk, 5) Eisenoxyd, 6) Manganoxydul, 7) Kali, 8) Natron.

Das Mineral ist entweder in feingepulvertem Zustande in Chlorwasserstoffsäure löslich oder aufschliefsbar, oder es muss vor der Behandlung mit Säure mit kohlensaurem Natron gebrannt werden; enthält es Kali oder Natron als Bestandtheile, so wird es durch Glühen mit kohlensaurem Baryt oder einem Gemenge von diesem mit Barythydrat zur Auflösung in der Säure vorbereitet. Enthält das Mineral Wasser, so wird dieses entweder durch den Glühverlust oder durch Auffangen in einer Röhre mit Chlorcalcium bestimmt.

Um die Aufeinanderfolge der Operationen anschaulich zu machen, betrachten wir zuvörderst den Gang, der bei der Analyse eines aus Kieselsäure, Kalk, Thonerde und Wasser zusammengesetzten Minerals eingeschlagen wird.

I. Beispiel. (Stilbit.)

Pulverisiren, Schlämmen, Wiegen.

Erste Auflösung:

Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure;
Eintrocknen, Abdampfen der Lösung;
Benetzen des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure;
Behandlung mit Wasser, Filtriren (Rückstand ist Kieselsäure).

Zweite Auflösung:

Vermischen der Auflösung mit Aetzammoniak.

Flüssigkeit enthält Kalk. Fällung des Kalks mit kleesaurem Ammoniak.	Niederschlag ist Thonerde (enthält Spuren von Kieselsäure).

II. Beispiel. (Hessonit.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, Eisenoxyd.

Die ersten Operationen bis zur zweiten Auflösung sind die nämlichen, wie in dem ersten Beispiel, nur muss das Mineral vor der Behandlung mit Säure durch Brennen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden.

Zweite Auflösung:

Fällung der Flüssigkeit mit Aetzammoniak.

enthält Kalk. Abscheidung wie in dem ersten Beispiel.	Niederschlag enthält Thonerde und Eisenoxyd; Auswaschen; er wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst, die Aufl. m. überschüss. Kalilauge gekocht;
enthält die Thonerde; Uebersättigen mit Säure; Fällung der Thonerde mit Ammoniak.	Niederschlag ist Eisenoxyd.

Digitized by Google

I . Beispiel. (Hornblende.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd.

Behandlung des Minerals bis zur 2ten Auflösung wie im 2ten Beispiel.

Zweite Auflösung:

Fällung der Flüssigkeit mit doppelt kohlensaurem Kali.

enthält Kalk und Bittererde; Neutralisiren mit Säure; Uebersättigen mit Ammoniak;

Niederschlag ist Thonerde u. Eisenoxyd; Scheidung derselben wie im 2ten Beispiel.

Fällung d. Flüssigk. m. kleesaurem Ammoniak.

enthält die Bittererde; Fällung derselben mit phosphorsaurem Alkali.

Niederschlag ist kleesaurer Kalk.

IV. Beispiel. (Kolophonit.)

Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul.

Verfahren bis zur 2ten Auflösung wie im 2ten Beispiel.

Zweite Auflösung:

Fällung: Man vermischt sie mit chlorigsaurem Natron und fällt die Flüssigkeit mit doppelt kohlensaurem Kali.

enth. Kalk u. Bittererde; Scheidung wie oben.

Niederschlag enthält Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd; Scheidung der Thonerde wie im 2ten Beispiel. Der Rückstand ist Mangan und Eisenoxyd.

Man löst in Salzsäure, sättigt in der Kälte mit kohlensaurem Baryt.

Auflösung enth. Mangan, Baryt; Fällung mit Schwefelammonium.

Niederschlag ist Schwefelmangan.

Niederschlag ist Eisenoxyd, gemengt mit kohlensaurem Baryt; Auflösung in Salzsäure; Fällung mit Ammoniak.

Niederschlag ist Eisenoxydhydrat.

V. Beispiel. (Alkalihaltige Mineralien.)

Man verfährt bei der Analyse alkalihaltiger Mineralien am besten auf die Art, dass man zuerst, wie bei den vorhergehenden vier Beispielen, alle Bestandtheile bis auf die Alkalien bestimmt, und letztere in einer besondern Operation ausmittelt; das Mineral wird also durch Brennen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und, je nach seinen Bestandtheilen, nach einer der beschriebenen Methoden behandelt. Gesetzt nun, man wolle jetzt die Alkalien bestimmen, so wird nun von der nämlichen Portion des gepulverten und geschlämmten Minerals eine abgewogene Menge mit Baryt gebrannt, und die Abscheidung der Kieselsäure bis zur zweiten Auflösung wie angegeben bewerkstelligt. In der zweiten Auflösung habe man folgende Bestandtheile: Thonerde, Bittererde, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxydul, Kali, Baryt.

Digitized by Google

Zweite Auflösung:

Sie wird gleichzeitig mit kohlensaurem Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak vermischt.

Die Flüssigkeit enthält Spuren von Kalk, Baryt; ferner Bittererde, Alkali- u. Ammoniaksalze, Zusatz von oxalsaurem Ammoniak.

Der Niederschlag enthält kohlensauren Baryt, kohlensauren Kalk, Eisenoxyd oder Schwefeleisen, Schwefelmangan, Thonerde.

Flüssigkeit enthält Bittererde, Alkali und Ammoniaksalze; Abdampfen, Glühen.

Niederschlag enthält Kalk und Baryt.

Rückstand enthält Chlormagnesium u. Chloralkalimetall; Auflösung in Wasser; Fällung mit Schwefelbaryum.

Flüssigkeit enthält Alkali, Baryt; Zusatz von Schwefelsäure.

Niederschlag ist Magnesia (Schwefelmagnesium).

Flüssigkeit enthält saures schwefelsaures Alkali; Abdampfen, Glühen.

Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt.

Rückstand ist neutrales schwefelsaures Alkali.

Aufser den angeführten häufigsten Bestandtheilen der kieselsauren Verbindungen kommen, obwohl selten, in dieser Klasse noch die folgenden vor; indem wir zugleich die Mineralien angeben, in welchen sie gefunden worden sind, wird man um so weniger leicht das Aufsuchen in ähnlichen bei der quantitativen Untersuchung unterlassen.

Baryterde: nur im Baryt-Harmotom und Brewsterit;
Beryllerde: Im Cymophan, Euklas, Gadolinit, Helvin, Smaragd;
Bleioxyd: im Thorit, Zinkkieselerz;
Borsäure: Axinit, Botryolith, Datholit, Turmalin, Glimmer, Lepidolith, Pinit;
Ceroxydul: Cerit, Cerin, Gadolinit, Orthit, Pyrorthit, steter Begleiter von Yttererde;
Chlor: Sodalith, Eudialith, Pyrosmalith;
Chromoxyd: sehr viele, besonders schön grün gefärbte Mineralien im Schillerspath, Serpentin; die bluthrothe Farbe des Pyrops rührt von Chromoxyd her.
Fluor: Apophyllit, Chondodrit, Chabasit, Hornblende, Glimmer, Karpholith, Scapolith, Topas;
Kohle: in dem Pyrorthit. Manche Mineralien werden beim Erhitzen schwarz, und beim Glühen an der Luft nehmen sie ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Diese Erscheinung rührt von Kohle oder von beigemengten sehr kleinen Quantitäten organischer Materie her.
Kupferoxyd: Dioptas, Kieselmalachit, Cyprin, Cerin, Allophan;
Nickeloxyd: Pimelith, Chrysopras, Olivin;
Phosphorsäure: Sordawalith, Lepidolith;
Schwefel: Helvin, Hauyn, Nosian, Lasurstein;
Strontianerde: Brewsterit;

Digitized by Google

Tantalsäure: Spuren im Smaragd;
Thorerde: Thorit, Pyrochlor (Wöhler);
Uranoxyde: Pechblende, Thorit;
Yttererde: in den Gadoliniten, Orthit und Pyrorthit;
Zinkoxyd: Zinkkieselerz;
Zinnoxyd: Spuren im Smaragd, Euklas, Zinkkieselerz, Thorit, Olivin;
Zirkonerde: Zirkon, Eudialyt.

Analyse der Mineralwasser.

Der Gang der Analyse eines Mineralwassers richtet sich nach den Materien, die im aufgelösten Zustande darin vorhanden sind; man unterscheidet alkalinische Mineralwasser von anderen, welche kein freies Alkali enthalten, von salinischen; manche enthalten Eisensalze, diese nennt man Stahlwasser; alle enthalten flüchtige luftförmige Bestandtheile. Man theilt sie ein in Wasser, welche reich sind an Kohlensäure, in Säuerlinge, und in Wasser, welche Schwefelwasserstoff enthalten, in Schwefelwasser. Zu den Säuerlingen gehören alle alkalinischen und sehr viele salinische Mineralwasser. Alle Quellwasser, Brunnenwasser, Salzsoolen, das Meerwasser, gehören zu einer von diesen Klassen der Mineralwasser; selten fehlt in einer derselben ein kleiner Gehalt an Kohlensäure.

Die am häufigsten vorkommenden Bestandtheile der Mineralwasser sind: Kieselerde, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul, Schwefelsäure und Chlor, letzteres gebunden an die Metalle der genannten Oxyde, Kohlensäure, Schwefel entweder in Verbindung mit einem Metall oder als Schwefelwasserstoffsäure; minder häufig kommt darin vor: Kali; in manchen Brunnenwassern Salpetersäure; seltener machen Ammoniak, Strontian und Lithion, Thonerde, Manganoxydul, Phosphorsäure, Fluor, Brom und Jod Bestandtheile der Mineralwasser aus; die beiden letzteren sind übrigens häufig in den Salzsoolen vorhanden. Manche Quellwasser, welche in Bergwerken vorkommen (Grubenwasser), enthalten Zink- und Kupferoxyd. Quellsäure und Quellsatzsäure sind neuerdings als Bestandtheile mehrer Eisenwasser nachgewiesen worden. Temperatur der Quelle und specifisches Gewicht des Wassers sind bei der Angabe der Resultate der Analyse zu beachten.

Qualitative Analyse der Säuerlinge.

Alle Mineralwasser, welche freie Kohlensäure enthalten, trüben sich, wenn man sie zum Sieden erhitzt und eine Zeitlang in dieser Temperatur erhält; es bildet sich ein Niederschlag, welcher Kohlensäure, gebunden an Kalk oder Bittererde, oder ein Eisenoxyd, meistens auch Kieselerde und seltener Manganoxydul und kohlensauren Strontian enthält.

Ist in diesen Wassern kohlensaures Alkali enthalten, so färben sie nach dem Kochen und Concentriren Curcuma braun und geröthetes Lackmuspapier blau, und durch den Zusatz von Mineralsäure entsteht stets ein bemerkliches Aufbrausen. Diese Klassen von Wassern enthalten nach dem Kochen keine im Wasser unlöslichen oder schwer-

Digitized by Google

löslichen Metalloxyde mehr, also keinen Kalk und nur noch Spuren von kohlensaurer Bittererde.

Die Analyse dieser Wasser zerfällt nun in die Untersuchung und Analyse des Niederschlags, der sich beim Sieden bildet, in die Analyse der unlöslichen Salze, und in die Analyse der Salze, die nach dem Kochen gelöst bleiben, in die Analyse der löslichen Salze.

In Beziehung auf die Analyse der unlöslichen Salze hat man Folgendes zu beachten: An dem Ausfluss der Quellen, worin sie enthalten sind, bilden sich meistens entweder steinartige oder pulverförmige Absätze, in denen alle diejenigen Substanzen, welche Bestandtheile der Niederschläge sind, die sich beim Kochen und Abdampfen bilden, in überwiegender Menge vorwalten; wenn man Gelegenheit hat, sich diese Absätze zu verschaffen, so darf man eine genaue Untersuchung derselben nicht vernachlässigen. In diesen Absätzen sind nämlich stets die seltener oder in sehr kleinen Quantitäten vorkommenden Bestandtheile des Mineralwassers aufzusuchen, deren Ausmittelung aus einem wenn auch noch so grofsen Volum des Wassers sonst sehr schwierig, um nicht zu sagen unmöglich, ist. Zu diesen Absätzen gehören die Dornsteine auf den Gradirwänden der Salzsoolen, die Pfannensteine, die sich beim Einkochen derselben bilden. Bei Stahlwassern können diese Niederschläge, aufser den genannten Materien, enthalten: quell- und quellsatzsaures Eisenoxyd; in steinartigen Absätzen sind als seltene Bestandtheile aufzusuchen: Thonerde, Phosphorsäure, Fluorcalcium, Lithion, Strontian, Mangan. Man löst den Niederschlag oder die Absätze in Salzsäure auf, entfernt durch Aufkochen die vorhandene Kohlensäure.

Digitized by Google

Erste Auflösung: Die Flüssigkeit enthält Kalk, Bittererde, Strontian, Lithion, phosphorsaure Thonerde, Eisenoxyd, Fluorcalcium, Kieselerde (Natron, Kali).

Abdampfung (Entdeckung des Fluor siehe unten) bis zur Trockne.

Behandlung des Rückstandes wie S. 342 1. Beispiel; Rückstand ist Kieselerde.

Zweite Auflösung: Versetzen mit Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Kalk, Bittererde (Strontian, Lithion), Mangan; Zusatz v. Schwefelwasserstoff-Ammoniak.
→ Niederschlag enth. Eisenoxyd, phosphorsaure Thonerde, Spuren von Bittererde, Mangan; Auflösung des Niederschlags in Salzsäure; Uebersättigen und Kochen mit Kali.

Flüssigkeit mit freier Säure übersättigt u. gekocht; Scheidung der Bittererde vom Kalk durch kleesaures Ammoniak.
→ Niederschlag ist Schwefelmangan.
→ Flüssigkeit enth. Thonerde, Phosphorsäure; Uebersättigen m. Säure, sodann Ammoniak.
→ Niederschlag enth. Eisenoxyd (Spuren von Mangan), Phosphorsäure, Bittererde; Auflösung in salzsaurem Ammoniak; Zusatz von Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Bittererde, Lithion, (Natron, Kali); Abdampfen; Glühen; Auflösung in Wasser.
→ Niederschlag ist kleesaurer Kalk und Strontian; Verwandlung des Niederschlags in trockne neutrale salpetersaure Salze; Behandlung mit Alkohol.
→ Niederschlag ist Thonerde oder phosphorsaure Thonerde.
→ In der Flüssigkeit sind Spuren von Phosphorsäure, Bittererde.
→ Niederschlag ist Schwefeleisen m. Spuren v. Mangan.
→ Flüssigkeit erth. salpetersauren Kalk.
→ Rückstand ist salpetersaures Strontian.

Flüssigkeit:
→ Zusatz von Schwefelbaryum; Filtriren; Zusatz von Schwefelsäure; Filtriren; Abdampfen; Glühen.
→ Der Rückstand, so wie der durch Schwefelbaryum entstandene Niederschlag, enthält alle Bittererde. Scheidung derselben vom Baryt durch Schwefelsäure.

Rückstand:
→ Rückstand ist schwefelsaures Lithion (Kali, Natron).

Bei Gegenwart von Fluorverbindungen in den unlöslichen Salzen der Mineralwasser geht bei ihrer Auflösung in Mineralsäuren eine Zersetzung derselben vor; es entweicht Fluorwasserstoffsäure oder, bei Gegenwart von Kieselerde, Kieselfluorwasserstoffsäure. Wenn das Abdampfen in Platin geschieht, kann die entweichende Fluorwasserstoffsäure durch das Angreifen einer Glasplatte entdeckt werden; in diesem Falle wird die erste Auflösung nicht abgedampft, sondern geradezu nach der Entfernung der

Digitized by Google

Kohlensäure mit Ammoniak versetzt. In dem ersten Niederschlag ist alsdann das Fluor als Fluorcalcium enthalten; man bestimmt darin den Kalk und berechnet daraus das Fluorcalcium.

Analyse der löslichen Salze salinischer Säuerlinge.

Nach anhaltendem Kochen des Wassers bleiben in demselben nur eine geringe Anzahl von Salzen aufgelöst, deren gewöhnliche Bestandtheile Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium sind, verbunden mit Chlor, Jod oder Brom, oder als schwefelsaure Metalloxyde.

Man hat zu beachten, dass in den auflöslichen Salzen keine Phosphorsäure enthalten ist, wenn ein Kalksalz einen Bestandtheil derselben bildet; ist kein Kalk vorhanden, so kann man, nach Rose, eine Portion concentrirtes Wasser in einer Flasche mit Ammoniak mit einem Barytsalz vermischen. In der Flüssigkeit bildet sich alsdann, wenn sie, um die Anziehung von Kohlensäure zu verhindern, vor dem Zutritt der Luft durch sorgfältiges Verschliefsen geschützt war, ein Niederschlag von basisch phosphorsaurem Baryt.

Man hat in dem Wasser Jod und Brom aufzusuchen. Zu diesem Zwecke müssen grofse Portionen desselben so weit abgedampft werden, dass der gröfste Theil aller darin aufgelösten Salze herauskristallisirt; die Mutterlauge enthält die Brom- oder Jodverbindung (siehe »Jod, Entdeckung des« und »Jod, Scheidung von Brom«).

Das Wasser kann Lithion enthalten; auch zur Entdeckung dieses Bestandtheils muss eine grofse Portion Wasser verdampft, und nach der Entfernung aller unlöslichen Basen die rückständige, sehr concentrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem und etwas kohlensaurem Natron versetzt, bis zur Trockne abgedampft und der Rückstand wieder in Wasser aufgenommen werden, wo phosphorsaures Natron-Lithion zurückbleiben wird.

Durch Zusatz von Kalkhydrat zu dem beinahe trocknen Rückstande des abgedampften Mineralwassers entdeckt man auf die S. 315 angeführte Weise die Gegenwart von Ammoniaksalzen.

Enthält das Wasser organische Materien, so wird der trockne Salzrückstand bei dem Glühen schwarz. Untersuchung auf Quellsäure.

Kali ist ein häufiger, wiewohl selten oder nie in grofser Menge vorkommender Bestandtheil der Mineralwasser. Zur Entdeckung desselben wird das Mineralwasser durch Abdampfen concentrirt.

Es enthält Kalk, Bittererde, Natron, Kali.

Fällung mit Barytwasser.

Flüssigkeit enthält Kalk, Baryt, Natron, Kali; Zusatz v. kohlensaurem Ammoniak.

Niederschlag ist Bittererde (schwefelsaurer Baryt), Kalk; Scheidung von der Flüssigkeit durch Filtriren.

Flüssigkeit enth. Ammoniaksalze, Kali, Natron; Abdampfen; Glühen; Schmelzen.

Niederschlag enth. kohlensauren Kalk, kohlensauren Baryt.

Rückstand ist Chlorkalium, Chlornatrium; Auflösung in Wasser; Zusatz von Platinchlorid und Alkohol von 0,84.

Rückstand ist Kaliumplatinchlorid.

Digitized by Google

Das allgemeine Verfahren zur Entdeckung und Bestimmung der auflöslichen Bestandtheile der salinischen Säuerlinge wird durch folgendes Schema versinnlicht werden.

Bestandtheile sind:

Chlor, Schwefelsäure, Natron, Bittererde, Kalk.

mit salpeters. Silber: als Chlorsilber.

m. essigsaurem Baryt: als schwefels. Baryt.

Nach Entfernung des Kalks, mit phosphors. Ammoniak und freiem Ammoniak: als phosphors. Bittererde-Ammoniak.

m. kleesaurem Ammoniak: als kleesaurer Kalk.

Quantitative Analyse salinischer Säuerlinge.

Nicht gasförmige Bestandtheile, deren Gewicht in den meisten Fällen bestimmt werden kann, sind: Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Bittererde, Eisen, Natron, Kieselerde (Mangan).

Die Operationen zerfallen:

1) in die Bestimmung der ganzen in dem Wasser enthaltenen Quantität Eisen, Kalk, Bittererde, Kieselerde;
2) in die Bestimmung des ganzen Schwefelsäuregehalts;
3) in die Bestimmung des Chlorgehalts;
4) in die Bestimmung des Kalks, Bittererde, Eisenoxyds, Kieselerde, Manganoxyduls in dem Niederschlage, der sich beim Kochen bildet;
5) in die Bestimmung des Kalks, Bittererde (Eisenoxyd), die nach dem Kochen gelöst bleiben;
6) in die Bestimmung des Gewichts aller Chlormetalle;
7) in die Bestimmung des Gewichts des Chlornatriums.

1) Bestimmung des ganzen Kalk-, Bittererde-, Eisen- und Kieselerdegehalts.

Ein bekanntes Volum Wasser wird mit Salpetersäure versetzt u. gekocht. Abdampfen bis zur Trockne. Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure. Rückstand ist Kieselerde.

Flüssigkeit enthält Kalk, Bittererde, Eisenoxyd (Mangan).

Zusatz von Salmiak und Ammoniak oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Flüssigkeit enth. Kalk, Bittererde; Zusatz von kleesaurem Ammoniak.

Niederschlag ist Eisenoxydhydrat oder Schwefeleisen (Schwefelmangan); Verwandl. od. Berechn. in Eisenoxydul; Scheidung v. Mangan s. S. 343, IV. Beisp.

Flüssigkeit enth. die Bittererde; Fällung m. phosphorsaurem Natron oder Ammoniak.

Niederschlag ist kleesaurer Kalk; Verwandlung in kohlensauren Kalk; Berechnung in Kalk.

Niederschlag ist phosphorsaures Bittererde-Ammoniak; Berechnung der Bittererde.

2) Auf dieselbe Weise verfährt man zur Bestimmung der Schwefelsäure, indem man zur Fällung sich eines Barytsalzes bedient, und die Schwefelsäure aus der bekannten Quantität des schwefelsauren Baryts berechnet.

3) Die Bestimmung des Chlorgehalts geschieht stets durch die Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, nach Zusatz von überschüssiger Salpetersäure; das erhaltene Chlorsilber wird ausgewaschen, getrocknet, gewogen, und das Chlor wird daraus berechnet.

Digitized by Google

4) Bestimmung des Kalk-, Bittererde-, Eisenoxyd- und Kieselerde-Niederschlags, der sich beim Kochen des Wassers bildet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, das Gefäfs mit Sorgfalt ausgewaschen, das an den Wänden Hängengebliebene durch Salzsäure hinweggenommen, diese saure Flüssigkeit in kleinen Portionen auf das Filter gegossen, bis dass sich Alles aufgelöst hat. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird auf dieselbe Weise, wie in 1), analysirt; bleibt ein Rückstand auf dem Filter, so ist dieser Kieselerde.

5) In Beziehung auf die Bestimmung des Kalks, der Bittererde (des Eisens, der Kieselerde), die nach dem Kochen gelöst bleiben, verfährt man wieder, wie mit der Flüssigkeit in 1).

6) Zur Bestimmung des Gewichts aller Chlormetalle wird ein bekanntes Gewicht des Wassers gekocht, von dem Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit mit etwas Salmiak versetzt, abgedampft, zuletzt in einem Platintiegel im Wasserbade zur Trockne gebracht und bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird gewogen; nach Abzug des darin enthaltenen schwefelsauren Salzes, welches aus der bekannten Quantität Schwefelsäure, als schwefelsaures Natron oder schwefelsaurer Kalk, berechnet werden kann, ist das Gewicht desselben die Summe aller Chlormetalle. Der Zusatz von Salmiak ist nöthig, um die Zersetzung des Chlormagnesiums beim Abdampfen und Glühen zu verhindern.

7) Zur Bestimmung des Gewichts des Chlornatriums verfährt man mit einer bekannten Quantität Wasser, nachdem es eine Stunde lang gekocht worden, wie auf S. 348 zur Ausmittelung des Kali's angegeben. Die geschmolzene Masse ist Chlornatrium (Chlorkalium), gemengt mit vorhandenen schwefelsauren Salzen. Wird das Gewicht der letzteren berechnet und von dem Gewicht des Rückstandes abgezogen, so hat man das Gewicht des Kochsalzes.

Die Analyse ist genau, wenn *a*) das Gewicht der Bittererde und des Kalks etc. in dem Niederschlag, der sich beim Kochen bildet, dem Gewicht der nämlichen Materien, welche aufgelöst bleiben, hinzugefügt, eine Zahl geben, welche sehr nahe die nämliche ist, wie die, welche man als das Totalgewicht dieser Körper ausgemittelt hat; wenn *b*) das Chlor, welches übrig bleibt, nachdem man von dem ganzen Chlorgehalt des Wassers das Chlor des Chlornatriums abgezogen hat, hinreicht, um mit dem Calcium des Kalks und dem Magnesium der Bittererde, die nach dem Kochen in dem Wasser gelöst bleiben, die neutralen Chlorverbindungen dieser Metalle zu bilden.

Quantitative Analyse der alkalinischen Säuerlinge.

Wenn das Mineralwasser freie kohlensaure Alkalien enthält, so kann man stets darauf rechnen, dass die Basis derselben Natron ist. Die Bestimmung desselben ist ein Gegenstand von besonderer Wichtigkeit. Zu diesem Zweck wird ein bekanntes Gewicht des anhaltend gekochten Wassers mit Salpetersäure sauer gemacht und der Chlorgehalt durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt; in einer zweiten Operation vermischt man eine andere Portion gekochten Wassers mit etwas Salmiak, dampft mit Vorsicht zuletzt in einem Platintiegel im Wasserbade ab, und glüht den Rückstand zur Entfernung alles Salmiaks. Kohlensaure Alkalien zerlegen beim Erhitzen den Salmiak; nach dem Glühen bleibt eine dem kohlensauren Salz entsprechende Quantität Chlormetall zurück. Wird der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit wieder mit sal-

Digitized by Google

petersaurem Silberoxyd gefällt, so erhält man mehr Chlorsilber, als in der ersten Operation; man zieht beide von einander ab und verwandelt den Ueberschuss des Chlorsilbers durch Rechnung in kohlensaures Natron. Bei Analysen alkalinischer Säuerlinge geschieht die Auffindung der übrigen Bestandtheile genau auf die nämliche Weise, wie bei der Untersuchung der salinischen.

Bestimmung der Kohlensäure in alkalinischen und salinischen Säuerlingen.

Die Bestimmung der Kohlensäure muss unter allen Umständen an der Quelle vorgenommen werden, wenn der wahre Gehalt an diesem wirksamen Bestandtheile ausgemittelt werden soll. Man hat eine Menge Methoden, um ihre Quantität dem Gewicht und Volumen nach zu bestimmen. Zwei Analysen, genau nach einer dieser gewöhnlichen Verfahrungsweisen angestellt, geben nie das nämliche Resultat; noch viel weniger stimmen zwei Analysen, nach zwei Methoden ausgeführt, mit einander überein. Diese wenig genauen Methoden sind folgende:

Ein bekanntes Volumen des Wassers wird in einem dazu eingerichteten Gefäfse gekocht, das Gas über Quecksilber aufgefangen; nach Messung des Gases bei bekannter Temperatur und Barometerstand wird Kalihydrat hinzugebracht; das verschwundene Gas wird als freie Kohlensäure in Rechnung genommen.

Oder das Gas, was sich beim Kochen eines bekannten Volums des Wassers entwickelt, wird in Kalkwasser, basisch essigsaures Bleioxyd, Mischung von Chlorcalcium oder Chlorbaryum mit Aetzammoniak geleitet, und aus dem Gewicht des erhaltenen Niederschlags die Kohlensäure berechnet. Nach diesen beiden Methoden wird die gebundene Kohlensäure indirect, d. h. durch Rechnung, aufgefunden; ein Fehler in der Bestimmung kann weder ausgemittelt noch controlirt werden.

Es ist besser, genauer und einfacher, die ganze in dem Mineralwasser enthaltene Quantität Kohlensäure auf folgende Weise zu bestimmen:

Ein bekanntes Volumen Mineralwasser, welches seinen ganzen Gehalt an Kohlensäure noch enthält, wird mit kaustischem Ammoniak versetzt; es ist klar, dass alle freie Kohlensäure dadurch gebunden wird, und dass aller Kalk und ein Theil des Bittererdegehalts des Wassers, nebst Eisenoxyd und Kieselerde, dadurch gefällt werden. Ein Theil der Kohlensäure bleibt in dem Wasser entweder mit Ammoniak oder mit Natron verbunden zurück, wenn das Wasser nicht genug von diesen Basen enthält, um alle Kohlensäure zu binden. In diesem Falle setzt man noch eine Auflösung von Chlorcalcium hinzu, welche hinreichend ist, um alle vorhandenen kohlensauren Salze zu zerlegen.

Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und ausgewaschen, das noch nasse Filter wird nun zusammengelegt und unter eine graduirte Glocke mit Quecksilber steigen lassen; in diese Glocke bringt man nun vermittelst einer unten gekrümmten Pipette verdünnte Salzsäure, in welcher man vorher einige Stückchen Kreide aufgelöst hat, um sie vollkommen mit Kohlensäure zu sättigen.

Die kohlensauren Salze, welche in das Filter eingewickelt sind, werden sogleich zersetzt, und ein Volumen Kohlensäure entwickelt, welches absolut gleich ist dem Volumen der Kohlensäure in dem Wasser.

Digitized by Google

Mit aller Sorgfalt angestellte und sehr oft wiederholte Versuche haben gezeigt, dass dieses Verfahren eine Sicherheit gewährt, welche keine der gewöhnlichen Methoden darbietet; es hat sich ferner herausgestellt, dass bei vielen der bekanntesten Mineralwasser der wahre Kohlensäuregehalt, nach diesem Verfahren bestimmt, den nach dem gewöhnlichen Methoden gefundenen um $^1/_5$ bis $^2/_5$ übertrifft.

Es sind, um übereinstimmende Resultate in dieser Bestimmungsmethode der Kohlensäure zu erhalten, einige Vorsichtsmafsregeln erforderlich, auf die man mit aller Aufmerksamkeit zu achten hat.

Die erste ist, dass man das Volumen des Wassers genau kennt, die zweite, dass man es in eine Flasche bringt, ohne bei dieser Operation Kohlensäure zu verlieren.

Man weifs nun, dass ein mit Kohlensäure gesättigtes Wasser ohne grofsen Verlust an Kohlensäure nicht aus einem Gefäfs ins andere gegossen werden kann, dass atmosphärische Luft, damit geschüttelt, ihr zwanzigfaches Volum Kohlensäure austreibt, indem sie sich mit dem Wasser verbindet.

Die gewöhnliche Art des Einfüllens von Mineralwasser in eine Flasche, mit atmosphärischer Luft gefüllt, kann nicht ohne beträchtlichen Verlust geschehen; dies ist in der That die allgemeinste und wichtigste Fehlerquelle bei diesen Bestimmungen.

Wenn die Flasche vor dem Einfüllen des Wassers mit reiner Kohlensäure angefüllt wird, könnte eine Entwicklung derselben vermieden werden; aber dieses Mittel ist nicht anwendbar, wenn man Gründe hat, zu vermuthen, dass das Mineralwasser nicht völlig mit Kohlensäure gesättigt ist.

Man verfährt auf folgende Weise: Man bringt in eine Flasche mit etwas weitem Halse ein bekanntes Volumen einer Mischung von 1 Th. einer Chlorcalciumlösung mit 3 Th. Aetzammoniakflüssigkeit, und befestigt in die Oeffnung einen Korkstöpsel, welcher mit zwei Löchern durchbohrt ist. In beide Oeffnungen befestigt man offene Glasröhren von gleichem Durchmesser, von denen die eine einen halben Zoll, die andere vier Zoll oberhalb des Korks hervorsteht. Es ist zweckmäfsig, wenn die Glasröhren innerhalb der Flasche länger sind, als der Kork; die eine, und zwar die kürzere, geht, von dem Kork an gerechnet, 2 Zoll, die andere 1 Zoll in die Flasche hinein. Wenn diese Vorrichtung unter den Spiegel des Wassers getaucht wird, so fliefst durch die kurze äufsere Röhre das Wasser ein, und durch die längere entweicht die atmosphärische Luft.

Es ist klar, dass das Einfliefsen des Wassers aufhört, sobald die Oberfläche des Wassers in der Flasche die Oeffnung der inneren kürzeren Glasröhre erreicht und sperrt. Je nach der Tiefe, in welche man die Flasche eingetaucht hat, steigt jetzt in dem längeren äufseren Schenkel die Flüssigkeit, und beim Herausziehen der Flasche aus dem Wasser tritt eine Portion Wasser aus der kürzeren Röhre heraus, indem sich die Wassersäulen in beiden Röhren ins Gleichgewicht stellen. Dies kann mit der gröfsten Leichtigkeit vermieden werden, da man das Steigen des Wassers in der längeren Röhre stets sehr deutlich beobachten kann.

Das Volumen des Wassers erhält man leicht, wenn man von aufsen an dem Halse der gefüllten Flasche vermittelst eines Feilstrichs die Höhe der Flüssigkeit bemerkt und die Flasche bis zu diesem Punkte ausmisst.

Digitized by Google

Von dem erhaltenen Volum ziehe man die 2 — 3 Unzenmaafse (4 — 6 Kubikzolle, 60 — 80 Kubikcentimeter) Ammoniakflüssigkeit ab, welche man in die Flasche vorher eingebracht hat. Kennt man das specifische Gewicht des Wassers und sein Volumen, so lässt sich mit gröfster Leichtigkeit sein absolutes Gewicht berechnen.

Anstatt des eben beschriebenen Verfahrens kann man auch das folgende anwenden. Man nimmt einen Stechheber von Glas oder eine weite, etwa 1 Pfund Flüssigkeit fassende Glaskugel, Cylinder etc. mit zwei gegenüberstehenden Oeffnungen, an welche Glasröhren angeschmolzen sind, von denen die eine etwa 2 Zoll lang und ¼ Zoll weit, die andere 6 — 8 Zoll lang und etwas enger ist. Man taucht diese Vorrichtung langsam in die Mineralquelle hinein, die eine Oeffnung nach unten, die andere nach oben senkrecht gerichtet. Sobald die obere Oeffnung unterhalb des Spiegels des Wassers gekommen ist, schliefst man diese Oeffnung mit dem Daumen und die andere Oeffnung, wenn man einen Stechheber genommen hat, der dazu sehr bequem ist, mit einem Korke, durch welchen eine enge offene Glasröhre gesteckt ist. Dies muss geschehen, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen. Wenn dies ausgeführt ist, kann man die Vorrichtung aus dem Wasser ziehen, ohne dass Wasser heraustritt, selbst wenn die Oeffnung der engen Röhre offen gelassen wird.

Man hat das bestimmte Volumen Mineralwasser mit einer Mischung von Aetzammoniak und Chlorcalciumlösung zusammen zu bringen; zu diesem Zwecke gieſst man von dieser Flüssigkeit eine beliebige Portion in eine weite Flasche, welche nur so hoch ist, dass die enge Röhre des mit Mineralwasser gefüllten Stechhebers auf dem Boden derselben einige Linien in die Flüssigkeit hineintaucht. Indem man den Daumen an der oberen Oeffnung des Stechhebers hinwegnimmt, fliefst das Mineralwasser in die Flasche hinein und mischt sich mit der Aetzammoniakflüssigkeit. Den Heber schwenkt man mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, und fügt diese Flüssigkeit zu dem in der Flasche befindlichen Wasser. Das Volumen des Wassers erhält man mit genügender Genauigkeit durch Ausmessen des Hebers.

Man kann, wie sich von selbst versteht, diese Operation mehrmals wiederholen, und in der Flasche mithin ein dreifaches, vierfaches Volumen Wasser mit Aetzammoniak und Chlorcalcium zusammenbringen.

Die Flasche, worin die Mischung des Mineralwassers mit Aetzammoniak und Chlorcalciumlösung enthalten ist, wird verschlossen und so lange stehen gelassen, bis die flockige Beschaffenheit des Niederschlags verschwunden und derselbe kristallinisch geworden ist.

Der Niederschlag wird sodann auf einem Filter gesammelt, wobei man den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt, um die Absorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten, wodurch eine neue Quantität kohlensaurer Kalk niedergeschlagen werden würde.

In der Flasche setzt sich ein Theil des Niederschlags so fest an die Wände an, dass er nicht abgelöst und auf das Filter gebracht werden kann; man muss ihn, nachdem die Flasche mit reinem Wasser wohl ausgewaschen worden, mit etwas Salzsäure hinwegnehmen, die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak fällen, und den erhaltenen Niederschlag auf das nämliche Filter bringen, auf welchem die erste Portion gesammelt worden war.

Nach dem Auswaschen des kohlensauren Niederschlags wird, wie

Digitized by Google

schon oben erwähnt, die Kohlensäure wieder daraus entwickelt und ihr Volumen gemessen.

Man kann diese Bestimmung mit sehr kleinen Quantitäten Wasser mit Genauigkeit ausführen, und auch dann noch eines zuverlässigen Resultats sicher seyn. Zur Entwicklung des kohlensauren Gases muss man sich einer graduirten Glasglocke bedienen, welche wenigstens anderthalb bis doppelt so viel fasst, als das Volumen des Wassers beträgt, aus dem man die Kohlensäure zu bestimmen hat. Dies ist nun selten der Fall; entweder fehlt es an einer so grofsen Glasglocke, oder an der Quantität Quecksilber, welche nöthig ist, um sie mit Bequemlichkeit zu füllen.

Man muss aus diesen Gründen sich an das folgende Verfahren halten, womit man den nämlichen Zweck erreicht.

Man trocknet nämlich den erhaltenen Niederschlag des kohlensauren Kalks etc. bei 100°, und bestimmt sein Gewicht, was sehr leicht geschehen kann, wenn man das Filter vorher tarirt hat.

Von diesem Niederschlag nimmt man nun kleinere Gewichtstheile, und bestimmt aus diesen in 5 — 6 Versuchen ihren Gehalt an Kohlensäure. Aus den Resultaten zieht man das Mittel, und berechnet daraus den Kohlensäuregehalt auf das ganze Gewicht des Niederschlags.

Analyse der Schwefelwasser.

Die Bestimmung der fixen Bestandtheile der Schwefelwasser unterscheidet sich in keiner Weise von der Analyse der anderen Mineralwasser. Die Bestimmung des Schwefels ist Gegenstand einer besondern Operation.

Der Schwefel ist entweder als Schwefelwasserstoff oder als ein lösliches Schwefelmetall in dem Wasser enthalten; es gelingt nie, das Schwefelwasserstoffgas nach dem Volumen zu bestimmen, z. B. es durch Kochen aus dem Wasser auszutreiben, über Quecksilber aufzufangen und zu messen; seine Quantität beträgt in einem Pfunde Wasser gewöhnlich nicht über ½, selten über 2 Kubikzoll. Man sieht, dass man zu seiner Bestimmung stets sehr grofse Mengen Wasser nehmen muss. Bei der Ausmittelung muss das Volumen des Wassers genau bekannt seyn; es wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd in Berührung gebracht, die man mit so viel ätzendem Ammoniak versetzt hat, dass alles Chlorsilber, welches niedergeschlagen werden könnte, gelöst bleibt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Aetzammoniak, sodann mit verdünnter Essigsäure, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen, um die möglicherweise mit niedergeschlagenen kohlensauren Erden zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Filters giebt das Schwefelsilber, aus dem man den Schwefel als Schwefelwasserstoffsäure berechnet. Zu diesen Operationen bedient man sich genau derselben Vorrichtungen, wie zur Bestimmung der ganzen Quantität Kohlensäure.

Ob das Wasser ein lösliches Schwefelmetall oder lediglich Schwefelwasserstoff enthält, erfährt man leicht, wenn man es einige Minuten bei Abschluss der Luft im Kochen erhält. Ist Schwefelwasserstoff allein vorhanden, so verliert es nach dem Kochen allen Geruch; bei Gegenwart eines Schwefelmetalls kommt er aber sogleich wieder zum Vorschein, wenn man das gekochte Wasser mit einer Säure vermischt. Man bestimmt in diesem Falle zunächst die Schwefelmenge des ungekochten, und nachher auf die nämliche Weise die Schwefelmenge des gekochten Wassers; indem man das Gewicht des Schwefelsilbers in der zweiten

Digitized by Google

Bestimmung abzieht von dem Gewichte des nämlichen Körpers in der ersten, hat man die Menge des freien Schwefelwasserstoffs.

Kommt in dem Wasser zu gleicher Zeit Kohlensäure im freien oder gebundenen Zustande vor, so bestimmt man ihre Quantität ganz nach dem Verfahren, welches S. 353 angegeben ist.

Ueber die Bestimmung und Ausmittelung der Quell- und Quellsatzsäure, Salpetersäure etc. s. diese Artikel. *J. L.*

Analyse, indirecte. Zuweilen kann es geschehen, dass Substanzen, die in ihren Atomgewichten bedeutend verschieden sind, sich nur schwer oder unvollständig von einander trennen lassen. In diesen Fällen kann man zur Bestimmung ihrer Mengen ein Verfahren anwenden, welches wir mit dem Namen der indirecten Analyse bezeichnen wollen, und welches zuerst von Richter im Jahre 1798 *) vorgeschlagen worden ist. Es besteht im Allgemeinen darin, dass man aus der Summe der Verbindungen, welche ein Gemisch solcher Substanzen successiv mit zwei anderen Körpern giebt, das Gewicht dieser beiden Substanzen berechnet, ohne sie zu trennen. Im Grunde genommen sind die meisten Analysen indirecte, da man in der Regel die Bestandtheile eines Gemisches oder Gemenges nicht isolirt, sondern gebunden an irgend einen oder mehre andere Körper darstellt, z. B. den Schwefel gebunden an Sauerstoff und Baryt, als schwefelsauren Baryt. Man findet also auch dort, was man sucht, zuletzt nur durch eine Rechnung; allein diese Rechnung ist einfacher, wie in den Fällen, welche hier betrachtet werden, und darum schien es erlaubt, diese letzteren Bestimmungen, im Gegensatz zu jenen, vorzugsweise indirecte zu nennen. Gesetzt, diese Substanzen seyen Basen, die mit Säuren neutrale Salze von wohl bestimmter Zusammensetzung geben, so hätte man eine genau abgewogene Menge von dem Gemisch der beiden Basen mit einer Säure zu sättigen, und darauf dieselbe Menge oder eine andere ihr gleiche eben so mit einer zweiten Säure bis zur Sättigung zu verbinden. Aus dem Gewichte der beiden Salzmassen ergiebt sich dann das Gewicht jeder der beiden Basen durch Rechnung.

Wie diese Rechnung anzustellen, wird das Folgende zeigen:

Es sey	der Basis A;	der Basis B;	Bekanntes Gewicht der Summe der Salze
Unbekannte Gewichtsmenge . . .	x ;	y ;	
Unbekannte Salzmenge mit der Säure C .	ax ;	by ;	h
» » » D .	$a'x$;	$b'y$;	h'

Dann hat man zunächst

$$ax + by = h \quad . \quad . \quad (1)$$
$$a'x + b'y = h' \quad . \quad . \quad (2)$$

Und daraus:

$$x = \frac{hb' - h'b}{ab' - a'b} \quad . \quad . \quad (3); \qquad y = \frac{h'a - ha'}{ab' - a'b} \quad . \quad . \quad (4).$$

Durch die beiden letzten Gleichungen sind x und y gegeben, da sie durch lauter bekannte Gröfsen ausgedrückt werden. Es sind nämlich h und h' die durch den Versuch gefundenen Gewichtsmengen der

*) Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, St. 9, S. 184.

Digitized by Google

Salze, und was a, b, a', b' betrifft, so werden sie durch die bekannten Atomgewichte gegeben.

Bezeichnet man nämlich die Aomgewichte

	der Basen		der Salze			
	A	B	AC	BC	AD	BD
mit . . .	M	N	P	Q	P'	Q'

so ist offenbar

$$a = \frac{P}{M}; \qquad b = \frac{Q}{N}$$

$$a' = \frac{P'}{M}; \qquad b' = \frac{Q'}{N}$$

indem z. B. die unbekannte Salzmenge ax, welche die unbekannte Menge x der Basis A mit der Säure C giebt, sich eben so zu dieser Menge x verhalten muss, wie das Atomgewicht des Salzes AC zum Atomgewicht der Basis A. Durch die angeführten Atomgewichts-Verhältnisse sind also die Gröfsen a, b, a', b' gegeben, und damit auch aus den Gleichungen (3) und (4) die gesuchten Gewichtsmengen x, y der beiden Basen.

Ein Beispiel wird dies ferner verdeutlichen. Wir wollen zuerst ein ideelles nehmen, um die Sache möglichst zu vereinfachen. Gesetzt, man habe ein Gemenge von Kali und Natron (wasserfreiem Kalium- und Natriumoxyd). Man nehme zwei Portionen davon; ihr Gewicht braucht man nicht zu kennen, nur muss man wissen, dass sie beide genau gleichviel wiegen. Die eine Portion verwandele man in schwefelsaures Salz, die andere in salzsaures Salz. (Wir betrachten hier die Chloride als salzsaure Salze, da dies für vorliegende Aufgabe einerlei ist.)

Das Gewicht der schwefelsauren Salze h sey = 2,978656 Grm.
» » » salzsauren » h' » = 2,479338 Grm.

Aus den Atomgewichten hat man dann die folgenden Verhältnisse:

für schwefelsaures Kali: $a = \frac{1091,081}{589,916} = 1,84955$; für schwefelsaures Natron: $b = \frac{892,062}{390,897} = 2,28209$

für salzsaures Kali: $a' = \frac{932,566}{589,916} = 1,58085$ *); für salzsaures Natron: $b' = \frac{733,547}{390,897} = 1,87657$

Hiermit geben dann die Gleichungen . . (3) und (4):

Kali . . . $x = 0,5$ Grm.
Natron . . $y = 0,9$ Grm.

Da man hier die Gewichtsmengen des Kali's und Natrons findet, ohne die Summe ihrer Gewichte zu kennen, so ist die Rechnung auch gar nicht auf den ideellen Fall eingeschränkt, dass man es mit wasserfreiem Kalium- und wasserfreiem Natriumoxyd zu thun habe. Sie findet eben so gut ihre Anwendung auf ein Gemisch von Kali- und Natronhydrat, seyen sie trocken oder in Wasser gelöst, so wie auf ein Gemisch von trocknem oder in Wasser gelöstem kohlensauren Kali und kohlensauren Natron oder essigsaurem Kali und essigsaurem Natron. In allen diesen Fällen erfährt man die Menge x des wahren Kali's und die

*) Die Gröfse a' ist das Atomgewicht des Chlorkaliums, dividirt durch das des Kali's; analog verhält es sich mit der Gröfse b'.

Digitized by Google

Menge y des wahren Natrons, welche in diesen Gemischen enthalten sind; der Rest ist Wasser oder die verjagte flüchtige Säure, oder Beides zugleich.

Einfacher wird die Rechnung, wenn man, statt eine zweite Portion des Gemisches von Kali und Natron mit Salzsäure zu sättigen und auszutrocknen, die zur Neutralisation der ersten Portion erforderliche Menge Schwefelsäure durch Fällung mit einem Barytsalz bestimmt. Diese Schwefelsäure, abgezogen von der Menge des schwefelsauren Salzes, giebt in Summa die Menge des Kali's und Natrons.

Diese Summe wird dann durch das h' der Gleichung (2) repräsentirt, wenn man darin a' und b' beide $= 1$ setzt. Es ist gewissermafsen, wie wenn man die beiden Basen durch eine zweite Säure ohne Atomgewicht neutralisirt hätte. Setzt man nun auch in den beiden Gleichungen (3) und (4) die Gröfsen a' und b' beide $= 1$, so behält man:

$$x = \frac{h - h'b}{a - b}; \qquad y = \frac{h'a - h}{a - b}$$

woraus, da durch den Versuch $h' = 1{,}4$ Grm. gefunden seyn wird, und h den obigen Werth behält, x und y leicht zu berechnen sind.

Die eben auseinandergesetzte Methode beschränkt sich, wie leicht zu erachten, nicht blos auf die Bestimmung von Basen, sondern kann auch auf die Bestimmung von Säuren, deren Atomgewichte verschieden genug sind, ausgedehnt werden, sobald sich in praktischer Hinsicht kein Hinderniss in den Weg legt. Sind x und y z. B. Säuren, so bezeichnen a, b, a', b' die Atomgewichte ihrer Salze mit zwei verschiedenen Basen, dividirt respective durch die Atomgewichte dieser Säuren. Ueberhaupt ist, theoretisch genommen, die Methode auf die Bestimmung der Bestandtheile beliebiger binärer Verbindungen anwendbar, sobald nur die eine Bedingung, Verschiedenheit der Atomgewichte, erfüllt ist. Je gröfser diese Verschiedenheit, desto gröfser ist auch die Genauigkeit In der Praxis wird aber diese Methode immer nur auf wenige Fälle eingeschränkt bleiben, weil man meistens durch die directen Scheidungen eine gröfsere Genauigkeit erlangt. Es giebt indess einige Fälle, und zu denen gehört eben das vorhin gewählte Beispiel der Bestimmung von Kali und Natron, wo wirklich diese Methode dem directen Wege vorzuziehen ist. Aehnliche Anwendungen scheinen Gemenge von Chlor und Brom, Chlor und Jod, Brom und Jod darzubieten, falls man nur passliche Verbindungen dieser Substanzen mit anderen Körpern auswählt.

P.

Analyse, organische. Die Analyse organischer Substanzen hat den Zweck, die Elemente derselben ihrer Natur und Menge nach zu bestimmen; sie macht einen der wichtigsten Theile der analytischen Chemie aus. Der Weg, den man einschlug, um sich in früheren Zeiten eine Vorstellung über die chemische Zusammensetzung organischer Körper zu verschaffen, hat mit der jetzigen Analyse nicht die geringste Aehnlichkeit. Man unterwarf diese Körper der trocknen Destillation, und aus den Producten, die man erhielt, schloss man auf die Verschiedenheit in ihrer Zusammensetzung.

Erst seit den letzten 30 Jahren ist dieser Theil der Chemie nach wissenschaftlichen Grundsätzen vervollkommnet worden, und alle neueren Methoden weichen nur in der Ausführung dieser Grundsätze von einander ab.

Digitized by Google

Um die Verhältnisse der Bestandtheile in einer organischen Verbindung auszumitteln, scheint der einfachste Weg der zu seyn, dass man die Elemente einzeln zu erhalten sucht; es ist aber klar, dass, wenn uns, statt der einzelnen Elemente, Verbindungen derselben mit anderen von bekannter Zusammensetzung gegeben werden, dass sich daraus mit derselben Gewissheit ihre Menge bestimmen lässt. Die meisten Pflanzensubstanzen enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff; ein kleinerer Theil enthält aufserdem noch Stickstoff. Von diesen 4 einfachen Substanzen lässt sich, aufser dem Stickstoff, kein einziger im Zustande der Reinheit aus den organischen Verbindungen darstellen; wenn aber aller Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird, so lässt sich aus der Quantität der Kohlensäure und der des Wassers die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit der gröfsten Schärfe berechnen. Selbst in dem Falle, wenn die Elemente der organischen Substanzen rein abgeschieden und dargestellt werden könnten, würde man in der Analyse, der gröfseren Genauigkeit halber, der jetzt gebräuchlichen Methode den Vorzug einräumen müssen.

Das Mittel, welches angewendet wird, um zu einer genauen Kenntniss der Zusammensetzung einer organischen Verbindung zu gelangen, besteht also in der Verwandlung eines bekannten Gewichts derselben in Kohlensäure und Wasser, und die Vollkommenheit der Analyse hängt insofern lediglich von dem Apparate ab, als er erlauben muss, diese Producte ohne Verlust sammeln und ihr Gewicht bestimmen zu können. Bei Körpern, welche Stickstoff enthalten, wird dieser Bestandtheil im Zustande der Reinheit abgeschieden, und der Sauerstoff wird stets auf indirectem Wege ausgemittelt.

Gay-Lussac und Thénard, die ersten Begründer der organischen Analyse, wandten zur Verbrennung der organischen Körper das chlorsaure Kali an. Die Substanz wurde damit gemengt, in Kügelchen geformt und in kleineren Portionen in eine aufrecht stehende glühende Glasröhre getragen. Die Gase, welche sich durchs Verbrennen entwickelten, wurden durch eine Seitenröhre unter einer Glocke über Quecksilber aufgefangen.

Alles Gas wurde genau gemessen, und nach der Correction des Barometer- und Thermometerstandes mit Aetzkali in Berührung gebracht. Nach der Absorption der Kohlensäure blieb entweder reines Sauerstoffgas oder ein Gemenge desselben mit Stickgas zurück. Die relative Menge des letzteren wurde durch das Eudiometer ausgemittelt. Mit der Kenntniss der Gewichte der Substanz, des chlorsauren Kali's, der Menge der gebildeten Kohlensäure und des zurückbleibenden unveränderten Sauerstoffgases hatte man alle Data, um die Zusammensetzung des Körpers zu berechnen. Was von dem Sauerstoff des Chlorsauren Kali's in den Gasen fehlte, musste mit dem Wasserstoff des Körpers Wasser gebildet haben.

Der Apparat von Gay-Lussac und Thénard hatte keinen anderen Fehler, als dass er die Genauigkeit der Resultate zu sehr von der Geschicklichkeit des Experimentators abhängig machte. Die Analyse stickstoffhaltiger Körper mit Hülfe des chlorsauren Kali's wurde, der Bildung von salpetriger Säure wegen, wenig genau, und es war unmöglich, damit einen flüssigen oder einen flüchtigen Körper zu analysiren.

Berzelius bemühte sich mit Erfolg, durch Anwendung horizontal liegender Verbrennungsröhren und durch Aufsammlung des gebilde-

Digitized by Google

ten Wassers, diese Methode bequemer für die Ausführung und unabhängiger von den vielen Rechnungen zu machen. Er wandte das chlorsaure Kali gemengt mit einer grofsen Menge Kochsalz an, wodurch die Verbrennung verlangsamt und zu gleicher Zeit der Vortheil erreicht wurde, dass die ganze Menge des zu verbrennenden Körpers gleich anfangs in die Verbrennungsröhre eingefüllt werden konnte.

Diese Apparate, welche nur für eine gewisse und sehr kleine Reihe von Körpern anwendbar waren, erhielten durch die Anwendung des Kupferoxyds, anstatt des chlorsauren Kali's, welche Gay-Lussac zuerst versuchte und bei der Verbrennung der Harnsäure anwandte, eine grofse und sehr wesentliche Verbesserung. Bis jetzt sind seine Vorzüge vor dem chlorsaurem Kali so anerkannt, dass die Anwendung des Letzteren gänzlich aufser Gebrauch gekommen ist. Neben dem Kupferoxyd wendet man ferner zur Verbrennung mancher sehr kohlenreicher Materien das chromsaure Bleioxyd an.

Saussure und Prout haben Beide zur Analyse organischer Körper Apparate beschrieben, welche von dem ursprünglichen von Gay-Lussac und Thénard nur in der Form und in der Substitution des Sauerstoffgases und Kupferoxydes, anstatt des chlorsauren Kali's, abweichen.

Der Apparat von Prout ist so eingerichtet, dass man die zu analysirende Substanz entweder für sich oder gemengt in einem gemessenen Volum Sauerstoff verbrennt und das Volumen dieses Gases nach der Verbrennung mit dem ursprünglichen vergleicht; er stützt sich auf die Erfahrung, dass, wenn Kohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt wird, die gebildete Kohlensäure genau den Raum des verzehrten Sauerstoffgases einnimmt, und mithin sein Volum nicht ändert; dass, wenn Wasserstoff sich mit Sauerstoff vereinigt, für jedes Volum Wasserstoff ½ Volum Sauerstoff bei der Verdichtung des gebildeten Wassers verschwindet. Wenn mithin der zu verbrennende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, so können nur drei Fälle stattfinden. Entweder das ursprüngliche Volum des Sauerstoffs bleibt nach der Verbrennung ungeändert, und in diesem enthielt der verbrannte Körper Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss, wo sie Wasser bilden, oder das Volum des Sauerstoffs nimmt ab, oder es vergröfsert sich; in den beiden letzteren Fällen war entweder in der Substanz mehr Wasserstoff, und mithin weniger Sauerstoff, enthalten, als nöthig gewesen wäre, um damit Wasser zu bilden, oder es war weniger Wasserstoff, und mithin mehr Sauerstoff, vorhanden. Die Quantität, um welche das ursprüngliche Volum des Sauerstoffgases ab- oder zugenommen hatte, konnte genau gemessen werden, und mit dem Volum der erzeugten Kohlensäure war es leicht, die Zusammensetzung der Substanz in Zahlen auszudrücken. Für stickstoffhaltige Substanzen und für die Analyse einer Menge anderer Körper war dieser Apparat aber nicht anwendbar. Nach einem ähnlichen Princip ist neuerdings ein Apparat von Brunner construirt worden. Alle diese Apparate sind ausschliefslich nur von ihren Erfindern in Anwendung gekommen, und da sie keine Vorzüge vor den allgemein gebräuchlichen gewähren, so würde es überflüssig seyn, sie hier ausführlich zu beschreiben.

Allgemeines Verfahren.

Wir wollen in dem Folgenden die Apparate und Verfahrungsweisen beschreiben, welche in dem gegenwärtigen Augenblicke von der

Digitized by Google

Mehrzahl der Chemiker zur organischen Analyse angewendet werden. Es ist hier der Ort, einige allgemeine Bemerkungen über die Operationen bei der organischen Analyse vorauszuschicken. Man wird bemerken, dass alle Apparate, welche zu diesem Zwecke angewendet werden, sehr einfach sind und zu ihrer Handhabung keine besondere Geschicklichkeit voraussetzen; die Haupterfordernisse zur Ausführung einer guten Analyse sind: die gröfste Genauigkeit im Abwägen der Apparate, und die strengste Gewissenhaftigkeit in der Ausführung aller Vorbereitungsarbeiten. Man schmeichle sich nicht, zu einem genauen Resultate zu gelangen, wenn irgend etwas versäumt worden ist, was es sichern kann; alle sonst auf die Arbeit verwandte Mühe und Zeit sind verloren, wenn man eine der angegebenen Vorsichtsmafsregeln auszuführen unterlässt.

Es ist klar, dass man einen vorgesetzten Zweck auf verschiedenen Wegen erreichen kann, und dass die Mittel, welche in dem Folgenden angegeben werden, einer Vervollkommnung wohl fähig sind; allein alle sogenannten Verbesserungen und Vervollkommnungen, welche bis jetzt vorgeschlagen wurden, beweisen nur die Unbekanntschaft mit dem allgemeinsten Princip von dem, was man eine Methode nennt. Jeder Chemiker wird, wenn er sich einige Erfahrung in der organischen Analyse verschafft hat, die beschriebenen Apparate in besonderen Fällen nach seiner Einsicht verändern und sie seinem Zwecke anpassen können; aber man geht zu weit, wenn man diese Abweichung in einem *speciellen* Falle als eine Verbesserung des Ganges in Allgemeinen ansehen und empfehlen würde. In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vorn herein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren, und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre.

Wir halten uns in dem Folgenden an die Regel von Berzelius, dem erfahrensten Chemiker unserer und wahrscheinlich aller Zeiten, und wir ziehen unter zwei gleich guten Verfahrungsweisen die einfache der complicirten vor.

Die erste Aufgabe, welche man bei der Ausführung der organischen Analyse zu lösen hat, ist, dass man sich die zu analysirende Substanz in dem höchsten Grade der Reinheit zu verschaffen sucht; kein Mittel darf vernachlässigt werden, um sich über die Abwesenheit fremder Stoffe zu vergewissern. Vorausgesetzt, dass die Materie rein sey, hat man, als eine Quelle der Unsicherheit in den Resultaten der Analyse und der Ursache der Differenzen mehrerer Operationen, die Schwierigkeit zu beachten, das Gewicht des zu analysirenden Körpers mit Genauigkeit zu bestimmen. Alle organischen Substanzen ziehen mit grofser Begierde Wasser aus der Luft an, und ihr Gewicht wird hierdurch vermehrt; sie müssen von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit und auf eine Art gewogen werden, dass eine Anziehung von Feuchtigkeit in der Zeit, wo sie auf der Wage liegen, nicht leicht möglich ist. Wenn man erwägt, dass ein Wassergehalt von 5 — 6 Milligrammen gleichbe-

Digitized by Google

deutend ist einem Verlust von 10 — 12 Milligrammen Kohlensäure, so wird man sicher auf eine richtige Gewichtsbestimmung der Substanz alle Aufmerksamkeit verwenden. Man kann diesen Zweck auf verschiedene Weise erreichen. Der folgende Apparat gewährt in dieser Hinsicht vollkommene Sicherheit; er besteht in der Röhre *A* Fig. 1, Taf. II.; der untere weitere Theil hat etwa ½ Zoll im Durchmesser; die Röhren *a* und *b* sind Barometerröhren, die eine von 2, die andere von 3 Linien im Durchmesser. Durch die weite Röhre *b* schüttet man die Substanz *hinein*, man verbindet diese vermittelst eines Korkstöpsels mit der Chlorcalciumröhre *c*, und die Seitenröhre *a* mit der Röhre *d* Fig. 2. Die Röhre *e* ist ein gewöhnlicher Heber. Die Röhre *d* ist etwa einen Zoll kürzer, als das äufsere Rohr α des Hebers. Man weifs, dass bei dieser Einrichtung ein vollkommen gleichförmiger Ausfluss des Wassers hervorgebracht wird, und da die Luft, welche das ausfliefsende Wasser ersetzt, aus der Oeffnung der Röhre *d* in die Flasche tritt, so sieht man sogleich, ob alle Verbindungen vollkommen schliefsen. Die dreihalsige Flasche ist mit Wasser gefüllt; man sieht leicht, dass, wenn das Wasser zum Ausfliefsen gebracht worden, ein beständiger Strom von trockner Luft alle Feuchtigkeit aus der Substanz vollkommen entfernt. Der horizontale Theil der Trockenröhre sitzt in einem Sandbade, Wasserbade, Chlorcalciumbade etc., je nach der Temperatur, welcher man die Materie aussetzen will. Will man den Wassergehalt bestimmen, so wird der Apparat *A* zuerst leer, sodann mit der Substanz gewogen; er wird sodann in das Wasserbad, Chlorcalciumbad etc. gesetzt, und man lässt so lange Luft hindurchgehen, als sich noch Wasser in der Röhre *d* verdichtet. Indem man nun von Zeit zu Zeit den Apparat *A* auf die Wage bringt, sieht man, ob sich sein Gewicht noch vermindert; sobald sein Gewicht sich nicht mehr ändert, schüttet man eine kleine Quantität der Materie aus dem Apparate *A* in eine lange, vollkommen trockne Probirröhre, Fig. 3, und setzt diese vermittelst einer Spirituslampe oder in einem Sandbade einer höheren Temperatur aus, natürlich nur einem solchen Hitzegrade, bei welchem sie noch keine Zersetzung erfährt. Bemerkt man in diesem Falle in der Probirröhre nicht den mindesten Beschlag von Wasser, so ist man der völligen Trockenheit der Substanz gewiss; im entgegengesetzten Falle muss das gewöhnliche Wasserbad mit einer Kochsalzlösung oder Chlorcalciumlösung vertauscht, und mit dieser Procedur fortgefahren werden.

Mitscherlich wendet zum Austrocknen der organischen Materien einen ähnlichen Apparat an. Er unterscheidet sich von dem beschriebenen nur darin, dass er die Röhre *a* Fig. 1 mit einer Handluftpumpe in Verbindung setzt, durch welche er fortdauernd Luft durch den Apparat hindurchzieht, bis die Substanz trocken ist. Es ist nun äufserst ermüdend, 4 bis 6 Stunden lang unausgesetzt die Luftpumpe in Bewegung zu erhalten, und man wird wahrscheinlich zu dieser Einrichtung nur dann seine Zuflucht nehmen, wenn man keine dreihalsige Flasche zu seiner Verfügung hat.

Statt der Glasflasche wendet man noch bequemer den Fig. 4 gezeichneten Apparat von Blech an; er fasst etwa 40 Pfund Wasser. Der Trichter *a* dient zum Nachfüllen des ausgeflossenen Wassers. Die mittlere Oeffnung *b* ist mit einem Korkstöpsel verschlossen: sie dient dazu, um der Luft bei dem Nachfüllen des Wassers Ausgang zu verschaffen Den Ausfluss des Wassers regulirt man durch die Stellung des Hahns.

Digitized by

Substanzen, welche das Wasser mit äufserster Hartnäckigkeit zurückhalten, trocknet man im luftleeren Raume, unterstützt durch eine steigende Temperatur. Fig. 5 zeigt diese Einrichtung. *A* ist eine kleine Handluftpumpe, *B* ein Chlorcalciumrohr, *C* eine cylindrische, starke Röhre, welche die auszutrocknende Substanz enthält; man setzt diese in ein eisernes oder kupfernes Gefäfs mit einer concentrirten Auflösung von Chlorzink, erhitzt es darin bis nahe an die Temperatur, bei welcher die Materie zersetzt wird. Nachdem man die feuchte Luft durch die Luftpumpe entfernt hat, lässt man von Zeit zu Zeit durch Oeffnung des Hahns *a* wieder Luft in den Apparat hinein; diese wird bei ihrem Durchzuge durch das Chlorcalciumrohr jedesmal von aller hygroskopischen Feuchtigkeit befreit, und in ganz kurzer Zeit, meistens in einigen Minuten, erreicht man mit Hülfe dieser Einrichtung die völlige Entfernung alles hygroskopischen oder gebundenen Wassers.

Wenn die Substanz trocken ist, so muss eine gewisse Quantität davon zur Analyse abgewogen werden. Am besten geschieht dies in einer offnen kleinen cylindrischen, engen Röhre; sie ist Fig. 6 in natürlicher Gröfse abgebildet. Man kann diese Röhre horizontal auf die Wage legen, oder in ein konisch zusammengerolltes Röhrchen von Blech stellen, dessen weite Oeffnung auf die Wagschale gestellt wird; auch ist ein Fufs von Blech Fig. 6, Taf. III., sehr bequem. Man nimmt ihr Gewicht, bringt eine gewisse Quantität der Substanz hinein und wiegt wieder; die Gewichtszunahme drückt das Gewicht der Substanz aus. Man kann auch die Röhre mit der Substanz auf der Wage tariren, die Röhre nachher entleeren und sie darauf mit dem, was hängen geblieben ist, zurückwiegen; man legt sie auf die Wage und bringt so viel Gewicht hinzu, bis das Gleichgewicht wieder hervorgebracht ist. Man muss im Allgemeinen alles Wiegen in einem Uhrglase oder in einem offenen weiten Gefäfse vermeiden. Während der kurzen Zeit, wo die Röhre mit der Substanz auf der Wage liegt, kann, ihrer Form halber, kein bemerklicher Luftwechsel stattfinden, und auch bei sehr hygroskopischen Substanzen ändert sich in dieser einfachen Vorrichtung während einer halben Stunde ihr Gewicht nicht.

Man hat nun jetzt ein bestimmtes Gewicht der Substanz; um den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben auszumitteln, muss man den Kohlenstoff in Kohlensäure, den Wasserstoff in Wasser verwandeln. Das Gewicht Beider muss bestimmt werden. Im Allgemeinen wird die Substanz, wenn sie trocken und pulverförmig ist, mit Kupferoxyd gemengt; die Mischung wird in einer Glasröhre mit glühenden Kohlen umgeben. Die Verbrennungsröhre ist 15 — 18 Zoll lang, hat 4 — 5 Linien im Durchmesser, der hintere verschlossene Theil ist in eine Spitze ausgezogen, welche nach aufwärts gerichtet und verschlossen ist. Bei der Mengung der Substanz mit Kupferoxyd ziehen Beide aus der Luft Wasser an; dieses Wasser würde das Gewicht des durch die Verbrennung gebildeten vermehren; es muss aufs Sorgfältigste und Genaueste vor der Verbrennung wieder entfernt werden. Dies geschieht am einfachsten durch die Vorrichtung, welche so eben beschrieben worden ist, um das Wasser aus der Substanz bei einer höheren Temperatur, unterstützt durch einen verminderten Luftdruck, zu entfernen. Fig 7 zeigt diese Vorrichtung. *A* ist die Luftpumpe, *B* das Chlorcalciumrohr, *C* die mit der Mischung gefüllte Verbrennungsröhre; sie liegt in einem Bett von Holz *D* und wird mit 120° heifsem Sande umgeben. Vor dem Auspumpen der Luft wird die Röhre mit der Mischung flach auf einen Tisch mehrmals aufgeklopft, so dass

Digitized by Google

sich über der Mischung ein sichtbarer leerer Raum bildet; wird es versäumt, der Luft bei dem Auspumpen Raum zum Entweichen zu geben, so begiebt sich die Mischung, sobald die Luftpumpe in Bewegung gesetzt wird, in die Chlorcalciumröhre. Indem man nun in der Verbrennungsröhre einen luftleeren Raum hervorbringt, und von Zeit zu Zeit wieder durch Oeffnen des Hahns *a* trockne Luft einströmen lässt, ist nach 10 — 12maligem Auspumpen an der Stelle *b* der Chlorcalciumröhre kein Anflug von Feuchtigkeit mehr zu bemerken, selbst wenn diese Stelle durch Umgeben mit Baumwolle, auf welche man etwas Aether schüttet, stark abgekühlt wird, und die Mischung ist als trocken zu betrachten.

Die Mischung der Substanz mit reinem Kupferoxyd geschieht in einem reinen und warmen Porcellanmörser; je sorgfältiger die Substanz vertheilt und mit dem Kupferoxyd gemengt wird, desto leichter, vollkommener und schneller geht ihre Verbrennung von Statten.

Mitscherlich lässt die Verbrennungsröhre an der Spitze offen, füllt sie zu ¾ ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die offene Spitze oder die weite Oeffnung mit einem Chlorcalciumrohre, mit deren anderem Ende ein Blasbalg verbunden ist, erhitzt das Kupferoxyd bis zum schwachen Glühen, und treibt nun vermittelst des Blasbalges trockne Luft über das heifse Oxyd; die Spitze wird nun zugeschmolzen, er tarirt alsdann die mit Kupferoxyd gefüllte Verbrennungsröhre, und schüttet die trockne Substanz hinein. Die Gewichtszunahme giebt ihre Quantität. Er mischt sie nun auf folgende Weise mit dem Kupferoxyd: er biegt einen Kupferdraht an dem einen Ende in die Form eines Korkziehers, schraubt diesen Theil bis zur halben Oxydschicht in die Röhre, und führt ihn auf und nieder, bis man die Mischung für innig genug hält. Diese Verfahrungsart ist unbequemer und umständlicher, als die beschriebene. Indem sich ferner bei einer Belastung der Wage von 120 bis 140 Grammen durch die Verbrennungsröhre das Gewicht der Substanz nicht bis zu ½ Milligramm genau bestimmen lässt, ist sie unsicher. Eine vollkommene Mischung lässt sich ferner mit einem Korkzieher nicht bewerkstelligen. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man etwas Stärke mit Kupferoxyd nach dieser Methode recht innig mischt, und die Mischung nachher in einem reinen Mörser mit der Pistille platt drückt; man erkennt alsdann an einer Menge runder, weifser Stellen die ungemischte oder zusammengeballte Stärke, deren innerer Theil nur verkohlen, aber nicht verbrennen kann. Berzelius empfiehlt die beschriebene Trocknungsmethode für den Fall, wo man keine Luftpumpe zu seiner Verfügung hat; es ist aber alsdann besser, sich mit der organischen Analyse überhaupt nicht zu beschäftigen.

Das durch die Verbrennung gebildete Wasser wird in der Röhre Fig. 8 aufgefangen; sie ist mit geschmolzenem Chlorcalcium, in der Kugel mit groben Stücken, in der langen Röhre mit grobem Pulver angefüllt; vor die beiden Oeffnungen dieser Röhre bei *a* u. *b* wird etwas Baumwolle eingelegt, um das Herausfallen kleiner Stückchen Chlorcalciums zu verhindern. Die Röhre *b* wird vermittelst eines Korkes genau eingepasst, der Kork am Rande des Glases scharf abgeschnitten und mit geschmolzenem Siegellack überzogen, um alles Anhängen von Staub zu vermeiden. Das Gewicht der Röhre ist bekannt, ihre Gewichtszunahme nach der Verbrennung giebt die Menge des gebildeten Wassers.

Die Chlorcalciumröhre wird vermittelst eines Korkstöpsels mit der

Digitized by Google

Verbrennungsröhre in Verbindung gebracht, wie Fig. 9 zeigt. Der Korkstöpsel wird mit einer feinen Feile oder mit Mohr's Korkbohrer (siehe Korkbohrer) durchstofsen und die Oeffnung durch Nachfeilen passend gemacht, vermittelst eines sehr scharfen Messers wird er für die Oeffnung der Verbrennungsröhre zugerichtet; man giebt ihm am besten eine cylindrische oder eine etwas konische Form, dies richtet sich nach der Oeffnung der Röhre. Das Durchstofsen eines Korks vermittlest eieines glühenden Drahts muss man vermeiden, indem meistens hierdurch der Kork Fehler, kleine Sprünge, bekommt und aufgetrieben wird.

Einige Chemiker geben, nach dem Verfahren von Berzelius's, der Chlorcalciumröhre die Form Fig. 10. Sie ziehen die Verbrennungsröhre *a* in eine Spitze aus, welche sie in die Chlorcalciumröhre *b* hineingehen lassen; die Verbindung beider bewirken sie durch eine Kautschuckröhre, welche auf beiden Seiten festgebunden wird. Nach der Verbrennung wird die Spitze der Verbrennungsröhre bei *c* abgeschnitten, das Kautschuckröhrchen, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, entfernt, das Chlorcalciumrohr mit der Spitze gewogen, die Spitze hernach herausgenommen, ausgeglüht und wieder gewogen; nachdem man nun das Gewicht der Spitze abgezogen hat von dem ersteren Gewicht, erhält man das Gewicht der Chlorcalciumröhre mit der durch die Aufnahme des gebildeten Wassers hervorgebrachten Gewichtszunahme.

Die durch die Verbrennung gebildete Kohlensäure wird in dem Apparate Fig. 11 aufgefangen; er wird mit Kalilauge angefüllt, und zwar so, dass in jeder Kugel noch eine kleine Luftblase bleibt. Dieser Apparat besteht in einer Glasröhre, in welcher 5 Kugeln ausgeblasen sind; er wird auf folgende Weise verfertigt: An eine 4 Linien weite, etwas starke Glasröhre von 3 Zoll Länge, *a* Fig. 12, schweifst man zwei, 2 Linien weite, Barometerröhren *b b* an, schmilzt die Oeffnung der einen zu oder verstopft sie mit etwas geschmolzenem Siegellack, erweicht nun das eine Ende der dicken Glasröhre *a*, und bläst diesen Theil zu einer Kugel auf; man verfährt auf dieselbe Weise mit dem Ende der entgegengesetzten Seite, wie dies an Nro. 2 zu sehen ist; nachdem dies geschehen, wird der mittlere Theil sehr heifs gemacht und zu einer etwas gröfseren Kugel aufgeblasen, wodurch das Ganze die Gestalt von Nro. 3 erhält. Nach der Hand löthet man an eine ähnliche enge Barometerröhre ein etwa zolllanges Stück α einer der Röhre *a* entsprechende Glasröhre, zieht die eine Oeffnung zu einer Spitze aus, schneidet die Spitze bei *d* ab, und schweifst diese Oeffnung mit der Röhre *b* zusammen (Nro. 5); die letztere schneidet man vorher zu einer Länge von 2 Zoll ab. Nachdem dies geschehen ist, wird das Stück α zu einer Kugel aufgeblasen (Nro. 6). Auf die nämliche Art verfährt man mit dem entgegengesetzten Ende. Die eine Kugel kann etwas kleiner seyn, als die andere; jedenfalls muss die eine so weit seyn, dass sie etwas mehr Flüssigkeit fassen kann, wie die mittlere Kugel. Man erhitzt nun über einer Spirituslampe die Stellen $\beta\beta$ scharf an der Kugel (Nro. 7), und biegt die beiden Seitenröhren in einem Winkel von 45° (s. Fig. 13, *A.*); über den Kugeln *m* und *n* bei α erhalten diese Röhren eine zweite Biegung (s. Fig. 13, *B.*). Man hat hierbei Folgendes zu beachten: Es ist zweckmäfsig, die Röhre *o*, welche die weitere Kugel *m* trägt, so zu biegen, dass ihr horizontaler Theil, mit der Chlorcalciumröhre verbunden, dem Operateur zur Linken ist. Nachdem man die Röhren *o* und *p* bei α (Fig 13, *B.*) erhitzt hat, biegt man sie gleichzeitig so, dass

Digitized by Google

beide über einander greifen. Wenn man sich genau an die Fig. 13, *A.* und *B.* hält, kann man die beste Disposition nicht verfehlen. Die scharfen Ränder der Röhren *o* und *p* werden an der Lampe glatt geschmolzen. Um diesen Apparat mit Kalilauge zu füllen, verbindet man das eine Ende mit der Röhre *b* Fig. 14 vermittelst eines Korkstöpsels, taucht die Oeffnung des Kaliapparates in ein passendes Gefäfs mit Kalilauge, und zieht nun mit dem Munde die Flüssigkeit hinein. Nachdem dies geschehen ist, wird das inwendig feuchte Stück der Röhre *o* mit zusammengedrehtem Löschpapier vollkommen ausgetrocknet; der reine und trockne Apparat wird gewogen und mit der Chlorcalciumröhre vermittelst einer Kautschuckröhre verbunden. Der Kaliapparat, mit der Lauge gefüllt, wiegt 50 bis 60 Grm. Bei einer Concentration von 1,25 bis 1,27 schäumt die Lauge nicht, und ihre Absorptionsfähigkeit ist alsdann am stärksten. Natronlauge schäumt wie Seifenwasser, und muss vermieden werden.

Die Kautschuckröhren schneidet man sich aus dünnen Blättern Kautschuck; man legt ein Stückchen von 1½ Zoll Länge so zusammen, dass dadurch eine Röhre gebildet werden kann von der Weite der Barometerröhren, welche mit einander verbunden werden sollen. Durch einen einzigen Schnitt mit einer vollkommen reinen Scheere schneidet man der Länge nach etwa eine halbe Linie davon ab, und erhält auf diese Weise zwei gleiche Schnittränder, welche mit dem Nagel der beiden Daumen zusammengedrückt werden; zuletzt wird das fertige Röhrchen mehrmals stark auseinandergezogen. Wenn man die frischen Schnittflächen mit dem Finger berührt, so haften sie an dieser Stelle nicht mehr. Es ist gut, das Stück Kautschuck vor dem Zusammenlegen inwendig etwas zu befeuchten, damit die Wände der Röhre nicht zusammenkleben.

Der Ofen, in welchem die Verbrennung der Substanz vorgenommen wird, ist Fig. 15 abgebildet; er ist von Eisenblech, 22 — 24 Zoll lang, 3 Zoll hoch; der Boden ist 3 Zoll breit und mit Einschnitten in Gestalt eines Rostes versehen, die einen halben Zoll von einander liegen; die Wände erweitern sich nach oben, ihre Entfernung *a b* kann 4½ Zoll betragen; er ruht auf einem Ziegelstein *e* Fig. 18, und zwar so, dass die beiden vorderen Oeffnungen des Rostes offen, alle anderen hingegen durch den Ziegelstein verschlossen sind. Der ganzen Länge nach sind in dem Ofen Träger *D* von starkem Eisenblech angebracht; sie haben die Form Fig. 16, *C*; sie sind gleich hoch und correspondiren genau mit der runden Oeffnung der vorderen Wand *A* Fig. 16 des Ofens; sie sind bestimmt, die Verbrennungsröhre zu tragen.

Hat man die Absicht, stärkeres Feuer zu geben, d. h. den Zug zu vermehren, so wird der Ofen etwas auf die Seite geneigt und ein plattes Ziegelstück an zwei Stellen untergeschoben.

Specielles Verfahren.

Die Verbrennungsröhre wird nöthigenfalls mit Wasser ausgewaschen und mit Papier, womit man einen Glasstab umwickelt hat, ausgetrocknet; nach dem Ausziehen und Zuschmelzen der Spitze wird sie sehr heifs gemacht, und eine lange engere Röhre bis auf das verschlossene Ende eingesteckt. Indem man nun mit dem Munde die Luft aus der engeren Röhre herauszieht, wird mit derselben der letzte Rest von Feuchtigkeit hinweggenommen. Die trockne Röhre wird mit etwas

Digitized by Google

heifsem Kupferoxyd zuletzt noch ausgespült, und dieses auf die Seite gethan. Damit man ein bestimmtes Maafs für die Quantität hat, welche man mit der Substanz mischen will, füllt man jetzt die Röhre zu ¾ ihrer Länge mit reinem Kupferoxyd aus dem Tiegel an, in dem es frisch geglüht wurde, wobei man vermeiden muss, es mit irgend einer fremden Materie in Berührung zu bringen; dieses Kupferoxyd ist bestimmt, mit der zu verbrennenden Substanz gemischt zu werden.

Die Mischung fester Materien muss jederzeit in einem heifsen, tiefen Porcellanmörser mit glattem, jedoch mattem Boden bewerkstelligt werden; der Mörser wird vorher mit reinem Kupferoxyd ausgerieben und dieses auf die Seite gethan; man schüttet die abgewogene Substanz in den Porcellanmörser und spült nun das Röhrchen, worin sie gewogen wurde, mit Kupferoxyd sorgfältig nach; man vertheilt zuerst die Substanz mit wenig Kupferoxyd, mischt so innig als möglich, und setzt nach und nach die ganze Quantität Kupferoxyd zu, welche man in die Verbrennungsröhre eingefüllt hatte.

Das Mischen muss mit der geringsten Anstrengung bewerkstelligt werden können; die Substanz und das Kupferoxyd müssen deshalb, die erstere vor dem Wiegen, das letztere vor dem zweiten schwächeren Ausglühen, in ein feines Pulver verwandelt werden. Enthält das Kupferoxyd harte Körner, so lässt sich die Mischung nicht innig machen; es geschieht dann häufig, dass die Pistille von denselben abspringt, wodurch Theile der Mischung aus dem Mörser herausgeschleudert werden. Wenn man bei der Mischung den Mörser auf einen Bogen von glattem weifsen Papier stellt, so kann man leicht sehen, ob man etwas von der Mischung verloren hat oder nicht.

Die Mischung wird aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre gefüllt, mit der Vorsicht, dass man zuerst etwa einen halben Zoll reines Kupferoxyd auf den Boden derselben bringt; der Mörser wird mit reinem Kupferoxyd nachgerieben und ausgespült, und aufser diesem wird die Röhre bis 1 Zoll von der Mündung mit reinem Kupferoxyd aufgefüllt. Bei Fig. 17 sind die Längen der verschiedenen Lagen von reinem Kupferoxyd, Mischung, Nachspülung und wieder reinem Oxyd durch die entgegengesetzte Richtung der Striche ungefähr angedeutet.

Der Korkstöpsel, welcher die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre verbindet, wird mit einem leichten Hammer weich geklopft, wodurch er äufserst elastisch wird; nachdem das Loch hindurchgebohrt und er vollkommen zugerichtet ist, setzt man ihn in einem bedeckten Tiegel in heifsem Sande einer ziemlich hohen Temperatur aus, um alle hygroskopische Feuchtigkeit daraus zu entfernen; er muss mit einiger Mühe in die Oeffnung der Verbrennungsröhre passen, und seine weiche Beschaffenheit erlaubt die Anwendung einer gewissen Gewalt, ohne den Apparat selbst der Gefahr des Zerbrechens auszusetzen.

Die Verbrennungsröhre und Chlorcalciumröhre müssen genau horizontal oder etwas gegen den Kaliapparat geneigt gelegt werden, damit das in dem engeren Theile der letzteren sich sammelnde Wasser von selbst hineinfliefst; man legt zu diesem Zweck den hinteren Theil des Ofens etwas höher als den vorderen. Fig. 18 zeigt die zur Verbrennung hergerichteten und zusammengefügten Theile der Vorrichtung. *a* ist die Verbrennungsröhre, *b* die Chlorcalciumröhre, *c* das Kautschuckröhrchen, *m* die gröfsere Kugel des Kaliapparates, welcher in Verbindung steht mit der Chlorcalciumröhre, *e* ist ein Ziegelstein, *f* ein darunterge-

Digitized by Google

schobenes Stück Eisen, um dem Ofen eine nach dem Kaliapparate geneigte Lage zu geben.

Die Verbrennungsröhre wird, ehe sie mit der Chlorcalciumröhre verbunden wird, mehrmals flach auf einen ebenen Tisch stark aufgeklopft; man hat mit Vorsicht darauf zu achten, dass über dem Kupferoxyd ein Luftraum vorhanden ist, welcher den gasförmigen Producten einen Ausgang gestattet; es geschieht sonst häufig, dass das Kupferoxyd hervorgeschleudert wird, oder dass sich die Röhre am hinteren Theil verstopft. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass bei dieser Disposition die Verbrennung nicht minder vollkommen ist, selbst wenn die Substanzen noch so reich an Kohlenstoff sind. Mitscherlich dreht einen schraubenförmig gewundenen Kupferdraht durch die ganze Länge der Mischung und lässt ihn während der Operation in der Röhre; er hat den Zweck, den Zusammenhang derselben zu unterbrechen; man kann sich aber nicht auf seinen Dienst verlassen. Wir wiederholen es, nur bei der beschriebenen Einrichtung ist man sicher, dass die Analyse unter allen Umständen gelingt.

Der vordere Theil der Verbrennungsröhre enthält reines Kupferoxyd; dieses muss zuerst in starkes Glühen gebracht werden, ehe man den Theil, welcher die Mischung enthält, mit Kohlen umgiebt.

Ehe man aber überhaupt die Verbrennung beginnt, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich versichert, ob alle Verbindungen luftdicht schliefsen. Um dies zu erfahren, zieht man vermittelst der Saugröhre Fig. 19 mit dem Munde eine kleine Quantität Luft aus dem zusammengefügten Apparate heraus; eine natürliche Folge davon ist, dass bei dem Aufhören des Ziehens eine gewisse Quantität Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m* tritt. Der Stand der Flüssigkeit ist demnach darin etwa um $1\frac{1}{2}$ Zoll höher, als in dem entgegengesetzten Schenkel, wie dieses deutlich an Fig. 11, *B* beobachtet werden kann, wo α und β den Stand der Kalilauge bezeichnen. Bleibt dieser Stand nicht eine Zeitlang unverändert, sinkt also die Kalilauge in den mittleren Theil Fig. 11, *A* hinab, so dringt entweder durch das Kautschuckröhrchen *c* oder durch den Korkstöpsel Luft in den Apparat hinein; sie müssen in diesem Falle mit besseren vertauscht werden.

Man umgiebt nun den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen; man hat, wenn die Röhre nicht feucht ist oder Knoten enthält, nie ein Zerspringen derselben zu befürchten. Ist das Kupferoxyd nicht ganz trocken, so sieht man sogleich bei der ersten Einwirkung der Wärme einen mehr oder minder bemerkbaren Beschlag an dem vorderen leeren Ende der Röhre *a*, welcher einen Zoll lang aus dem Ofen hervorragt; in diesem Falle kann man darauf rechnen, dass die Wasserstoffbestimmung etwas zu hoch ausfallen wird.

Um das Herabfallen der Kohlen zu vermeiden und um die übrigen Theile der Röhre vor der Einwirkung des Feuers zu schützen, dient der doppelte Schirm Fig. 18, *g*; er wird aus starkem Eisenblech nach der Oeffnung des Ofens ausgeschnitten, und man giebt ihm die Form Fig. 20.

Man stellt den Schirm hinter dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre, der reines Kupferoxyd enthält, auf, und nachdem dieser Theil der Röhre rothglühend ist, wird er um $\frac{1}{2}$ bis 1 Zoll nach dem hinteren Theile zurückgerückt, und dieser Theil mit Feuer umgeben; wie weit man ihn jedesmal zurückrücken muss, richtet sich nach der

Digitized by

Schnelligkeit der Gasentwicklung. Jedesmal müssen so viel glühende Kohlen auf einmal angelegt werden, dass die Röhre, ganz davon umgeben, schnell glühend werden muss. Auch wenn die Gasentwicklung anfänglich stärker ist, als man sie zu haben wünscht, darf man die einmal angelegten Kohlen nicht wieder entfernen; sie wird durch die Wegnahme derselben nur in seltenen Fällen verlangsamt, aber die Verbrennung kann dadurch unvollkommen gemacht werden; man muss die Gasentwicklung durch Erhitzen von kürzeren Stellen der Röhre zu reguliren suchen.

Der vordere, aus dem Ofen hervorragende, leere Theil der Verbrennungsröhre muss während dem ganzen Verlaufe der Verbrennung so heifs erhalten werden, dass sich nicht die kleinste Quantität Wasser darin condensiren kann; man ist in diesem Falle vor einem Verlust an Wasser vollkommen sicher.

Die Verbrennung würde am regelmäfsigsten vor sich gehen, wenn man dem Glase der Verbrennungsröhre alle Wärmeleitungsfähigkeit benehmen könnte; dies ist nun nicht der Fall, man kann aber nicht aufmerksam genug darauf seyn, dass man jedesmal nur kurze Strecken der Verbrennungsröhre zum Glühen bringt; die Gasblasen müssen ununterbrochen und rasch auf einander folgen. Wenn die Anzahl der Träger der Verbrennungsröhre zu gering ist, so biegt sich zuweilen ein Stück der Verbrennungsröhre; ein Aufblasen derselben hat man aber in keinem Falle zu befürchten, indem der Druck der Flüssigkeit, den das Gas zu überwinden hat, auf das möglicherweise weich gewordene Glas zu gering ist.

Mitscherlich legt das Verbrennungsrohr in einen ausgefeilten Flintenlauf, so dass sich das Glasrohr von oben hineinlegen lässt; er sucht damit eine gleichförmige Erhitzung und Schmelzung der Verbrennungsröhre zu vermeiden, allein mit dieser Einrichtung begiebt man sich aller Vortheile, welche eine genaue Regulirung des Feuers gewähren; flüchtige Substanzen destilliren unaufhaltsam und unverbrannt über, und bei schwerverbrennlichen lässt sich die Temperatur nicht geben, welche eine vollkommene Verbrennung verbürgt. Die schnelle Verbreitung der Wärme in dem Flintenlaufe verhindert Mitscherlich durch Blasen mit dem Munde oder durch Umgebung mit nassem Tüchern; man hat aber bei der Verbrennung seine Aufmerksamkeit auf viel wichtigere Momente zu richten, als dass man sich damit abgeben könnte, den Flintenlauf durch Blasen mit dem Munde kalt zu erhalten. Das Umgeben mit nassen Tüchern ist durchaus unzweckmäfsig und muss vermieden werden.

Die Stellung des Kaliapparates während der Verbrennung ist in Fig. 18 angegeben. Man schiebt unter *r* ein Stück Kork *s* unter, so dass dieser Theil etwas höher liegt, als der hintere Theil; man giebt ihm eine weiche Unterlage, am besten eine Serviette. Wenn die ganze Verbrennungsröhre zu Ende der Operation mit glühenden Kohlen umgeben ist, erhöht man die Temperatur in der ganzen Länge des Ofens, von unten, indem man der Luft Zutritt zu dem Roste verstattet, und von oben vermittelst des Windfächers. Sobald die Gasentwicklung schwächer wird, entfernt man das Korkstück und giebt dem Kaliapparate die horizontale Stellung Fig. 11, *A*.

Man sieht in diesem Zeitpunkte, ob die Verbrennung vollkommen gelungen oder fehlerhaft ist; hört die Gasentwicklung auf einmal auf,

Digitized by Google

so kann man der vollkommenen Verbrennung sicher seyn; dauert sie hingegen in Pausen längere Zeit fort, so war die Mischung nicht sorgfältig genug gemacht; man kann auf einen Verlust in der Kohlenstoffbestimmung sicher rechnen.

Sobald sich kein Gas mehr entwickelt, steigt die Kalilauge in die Schenkelröhre der Kugel *m*; die Einrichtung dieser Kugel (s. S. 364) entfernt jede Gefahr eines Zurücksteigens der Flüssigkeit in die Chlorcalciumröhre, und macht, dass man sich in der jetzt vorzunehmenden Operation nicht zu übereilen braucht. Wenn nämlich diese Kugel bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, hört alles weitere Steigen derselben auf, der untere Theil des Kaliapparates steht, wie bemerkt, horizontal, er ist zur Hälfte leer, und es tritt von da an Luft in die Kugel *m*. S. Fig. 11. γ deutet die Höhe an, bis zu welcher die Kalilauge steigen kann. Hat sie diesen Punkt erreicht, so steht dem Eintreten der Luft nichts mehr im Wege. (Siehe die Tafel IV.)

Man entfernt jetzt die Kohlen, welche den hinteren Theil der Verbrennungsröhre und die gebogene Spitze umgeben, und schneidet diese Spitze ab. Am besten geschieht dies vermittelst einer kleinen Zange (Fig. 22), mit welcher man die äufserste Spitze bei *x* (s. Fig. 9) abkneipt. Auf die offene Spitze steckt man eine passende, 15 — 20 Zoll lange Röhre *h*, welche durch den Halter Fig. 21, *A* getragen wird.

Die Oeffnung des Kaliapparates verbindet man durch einen kleinen ausgefeilten Korkstöpsel mit der Saugröhre Fig. 19, und zieht mit dem Munde eine gewisse Portion Luft durch den Kaliapparat, dem man die nämliche Stellung, wie während der Verbrennung, wiedergegeben hat. Alle Kohlensäure und der Wasserdampf, die in dem Apparate zurückgeblieben sind, werden nun von dem Kali und dem Chlorcalcium absorbirt. Fig. 21 stellt den Moment des Durchziehens von Luft dar. Man fasst den Kaliapparat bei *r* mit der Linken, und hebt diesen Theil ein wenig; mit der Rechten hält man die Saugröhre *B*.

Man bemerkt bei diesem Hindurchziehen der Luft bei der vollkommenen Verbrennung nicht den mindesten Geschmack, bei unvollkommener ist er mehr oder weniger brenzlich; man kann von dem letzteren nicht in allen Fällen auf eine misslungene Analyse schliefsen, denn sehr oft weichen zwei Analysen nicht im geringsten von einander ab, obwohl man in der einen geschmackloses Gas erhalten hat, und in der andern nicht.

Berzelius schlägt vor, das Saugen mit dem Munde durch Verbindung des Kaliapparates mit dem Apparate Fig. 1 und 2 zu ersetzen, und den Durchgang der Luft in dem Apparate durch das Ausfliefsen des Wassers aus dem Heber zu bewerkstelligen. Diese Einrichtung ist unbequem, macht unnöthige Arbeit und ersetzt nicht entfernt den Willen und die Empfindlichkeit eines menschlichen Organs.

Die durch den Apparat streichende Luft enthält Wasser, sie enthält Kohlensäure; beide addiren sich zu den Producten der Verbrennung, wenn man nicht Sorge trägt, sie vor dem Eintreten in die Röhre der Luft zu entziehen. Berzelius verbindet zu diesem Zwecke nach der Verbrennung die offene Spitze mit einer mit trockenem Kalihydrat gefüllten Röhre; dies ist eine ausführbare, aber unangenehme Operation. Die Verbrennungsröhre muss nämlich beim Durchstreichen der Luft glühend erhalten werden, um die möglicherweise auf dem reducirten Kupferoxyd abgesetzte Kohle zu verbrennen, und um die Spitze mit einer Kaut-

Digitized by

schuckröhre zu verbinden, darf sie nicht mehr sehr heifs seyn. In der trocknen Luft, welche durch die Kalilauge geführt wird, verdunstet nun eine gewisse Quantität Wasser derselben, welches als ein Verlust von Kohlensäure aufgeführt wird, und wenn man die Luft eine Viertelstunde, wie Berzelius meint, hindurchströmen lässt, darf das Wiederauffangen dieses Wassers und das Hinzufügen seines Gewichtes zu dem Gewichte des Kaliapparates nicht verabsäumt werden. Alle diese ermüdenden und den einfachen Gang der Analyse hindernden Operationen erspart man sich, wenn man auf folgende Weise verfährt.

Die Verbrennung ist vollendet, die Spitze noch geschlossen und die Kalilauge im Zurücksteigen; man lässt sie bis γ Fig. 11, *B* zurücktreten, neigt den Kaliapparat, so dass die Oeffnung der Röhre β mit Flüssigkeit gesperrt ist, und kneipt nun die Spitze der Verbrennungsröhre ab, wodurch Luft eintritt. Die natürliche Folge davon ist, dass die Lauge in *m* fällt und sich mit einer gewissen Portion Flüssigkeit in *n* bei *y* ins Niveau stellt, in der Art also, dass in der Kugel *m* eine gewisse Flüssigkeitsschicht bis α stehen bleibt. (Siehe die Tafel IV.)

Die ganze Kugel *m* ist mit Kohlensäure angefüllt, sie wird von der Kalilauge absorbirt; die Kohlensäure in der Chlorcalciumröhre nimmt den Platz der absorbirten ein, und so tritt, wie man leicht sieht, alle Kohlensäure des ganzen Apparates nach und nach in die Kugel *m*, wo sie absorbirt wird, und zwar ohne dass eine einzige Luftblase durch die Kalilauge geführt worden ist.

Nachdem der Apparat einige Minuten ruhig gestanden hat, enthält die Luft in dem Apparate keine Kohlensäure mehr. Zu allem Ueberfluss zieht man nun mittelst der Saugröhre einige Secunden lang so viel Luft durch die Kalilauge, als etwa dem einfachen Rauminhalt der Chlorcalciumröhre und der Verbrennungsröhre entspricht.

Wenn sich bei der Verbrennung sehr kohlenreicher Substanzen etwas Kohle auf das reducirte Kupfer abgesetzt hat, so verbrennt diese auf Kosten des Sauerstoffs der nach der Verbrennung durch die Röhre geleiteten Luft.

Verbrennung flüchtiger flüssiger Körper.

Der Gang der Analyse dieser Art von Körpern ist am leichtesten und einfachsten, die Resultate sind am genauesten, und Anfänger thun wohl, sich mit der Verbrennung derselben zuerst zu beschäftigen.

Die Flüssigkeiten werden in Glaskugeln eingeschlossen gewogen; man verschafft sie sich auf folgende Weise: Eine etwa 12 Zoll lange, 3 Linien weite Barometerröhre *a* wird vor der Lampe in eine lange Spitze *c* ausgezogen (Taf. III. Fig. 1). Man benutzt diese Spitze als Handhabe, um ein kleines Stück von der Röhre *a* mit einer langen, engen Zwischenröhre abzuziehen. Man schmilzt alsdann die Spitze *c* bei *d* ab, erweicht den abgezogenen Theil der Glasröhre *A*, und giebt ihm durch Einblasen von Luft bei *B* die Form einer kleinen Kugel (*s.* Fig 1, *b*). Man schneidet die Röhre bei β durch, und fährt auf diese Weise fort, sich eine beliebige Anzahl von Glaskugeln zu verfertigen. Die Feuchtigkeit des Mundes gelangt, der Länge der Glasröhre *a* halber, nie bis in die Glaskugeln. Es versteht sich von selbst, dass das Aufblasen des Stückes *A* recht gut unterlassen werden kann, wenn es weit genug ist. Der Hals der Glaskügelchen ist 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll lang; der scharfe Rand der abgeschnittenen Spitze muss in einer Spiritusflamme glatt ge-

Digitized by Google

schmolzen werden; man ist sonst leicht in Gefahr, bei ihrer Füllung mit der Flüssigkeit, kleine Splitterchen davon abzustofsen.

Beim Einfüllen der Flüssigkeit erwärmt man die Kügelchen und taucht die offene Spitze in die Flüssigkeit hinein; nachdem beim Erkalten eine gewisse Quantität Flüssigkeit in den Bauch eingetreten ist, erwärmt man die Kugel aufs neue; der sich bildende Dampf treibt den gröfsten Theil der Luft heraus, und nach dem Erkalten füllt sie sich bis zu ¾ damit an. Die Spitze wird nun zugeschmolzen.

Indem man das Gewicht der leeren Glaskügelchen von dem der gefüllten abzieht, erhält man das Gewicht der Flüssigkeit.

Ehe man sich mit dem Abwiegen der Flüssigkeit beschäftigt, hat man das Kupferoxyd stark rothglühend gemacht und das noch rothglühende Oxyd aus dem Tiegel heraus in die Glasröhre Fig. 2 gefüllt; sie wird nach dem Füllen mit einem trocknen Kork verschlossen, und man lässt es völlig kalt werden. Es ist nicht so bequem, den Tiegel unter einer Glocke mit concentrirter Schwefelsäure erkalten zu lassen. Die Röhre Fig. 2 ist so weit, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hineingesteckt werden kann. Man lässt zuerst, wie Fig. 3 zeigt, etwa 1 bis 1½ Zoll von dem völlig trocknen Kupferoxyd hineinfallen, und beschäftigt sich nun damit, die Glaskügelchen auf dieselbe Weise mit Kupferoxyd zu schichten, in der Art also, dass das Kupferoxyd aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehen kann. Die Glaskügelchen erhalten einen scharfen Feilstrich in der Mitte (s. Fig. 4 bei α); man fasst sie bei der Spitze, steckt sie in die Oeffnung der Verbrennungsröhre hinein, bricht die Spitze ab und lässt Kügelchen und Spitze in die Röhre hinabgleiten.

Mit zwei Kugeln, welche 4 — 500 Milligr. Flüssigkeit fassen, reicht man vollkommen aus; beide Kugeln sind durch eine Schicht Kupferoxyd von 2 — 3 Zoll Länge von einander getrennt. Wenn die Verbrennungsröhre 18 Zoll lang ist, so kommt auf die letzte Kugel eine Schicht Kupferoxyd von 11 — 12 Zoll Länge. Fig. 5 zeigt die Kügelchen, mit Kupferoxyd geschichtet.

Mitscherlich ist der einzige Chemiker, welcher die Glaskügelchen zugeschmolzen in die Verbrennungsröhre bringt; im Verlauf der Verbrennung erwärmt er den Ort, wo sie liegen, bis dass sie platzen. Bei Flüssigkeiten, welche wenig flüchtig sind, ist es überflüssig, die Kügelchen verschlossen zu lassen, und bei flüchtigen unpraktisch; bei den letzteren ist hierbei eine rasche Dampfbildung unvermeidlich, namentlich wenn das Springen nicht in Folge der Ausdehnung der Flüssigkeit, sondern in Folge der Elasticität ihres Dampfes geschieht. Es kann hierbei nicht vermieden werden, dass ein Theil des Dampfes unverbrannt über das Kupferoxyd hinweggeht.

Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedpunkt haben und die sehr reich an Kohlenstoff sind, vertheilt man in 3 Kügelchen, ohne übrigens im Ganzen mehr als 5 — 600 Milligrm. an Gewicht zu nehmen; sie sind von einander durch eine Schicht Oxyd getrennt. Diese Vorsicht muss man bei ätherischen Oelen nicht unterlassen, weil das Kupferoxyd, womit die Kügelchen unmittelbar umgeben sind, selten hinreicht, um den Dampf derselben völlig zu verbrennen; indem es nämlich ganz reducirt wird, setzt sich auf das Metall zuweilen eine dünne Schicht Kohle ab; obgleich nun diese Kohle beim Durchstreichen der Luft nach der Ver-

Digitized by Google

brennung in Kohlensäure verwandelt wird, so thut man doch besser, sich nicht auf diese Rectification zu verlassen.

Bei wenig flüchtigen Flüssigkeiten kann man die Kügelchen vor der Verbrennung entleeren. Die gefüllte Verbrennungsröhre verbindet man, wie in Fig. 7 Taf. II., mit der Luftpumpe; indem man die Luft durch einen einfachen Zug verdünnt, dehnt sich das Luftbläschen aus, was in jedem Kügelchen enthalten ist, und treibt das Oel heraus, was von dem umgebenden Kupferoxyd eingesaugt wird.

Bei sehr flüchtigen Flüssigkeiten stellt man über den Ort, wo das erste Kügelchen liegt, einen zweiten Schirm, Fig. 5 *b*, um diesen Theil vor der Erwärmung zu schützen, während man den vorderen Theil der reinen Kupferoxydschicht zum Glühen bringt; es ist immer gut, diesen Theil nicht auf einmal, sondern nach und nach mit glühenden Kohlen zu umgeben, indem man bei *a* anfängt.

Unter die Spitze *c* (Fig. 5, Taf. III.) der Verbrennungsröhre müssen gleich von Anfang an einige glühende Kohlen gelegt werden, damit die Flüssigkeit nicht in die Spitze destillirt, aus welcher sie nur durch starkes Feuern wieder herausgebracht werden kann; sie kocht in diesem Falle stofsweise und in kleinen Explosionen, wodurch leicht unverbrannte Substanz mit den Gasen in Gestalt eines sichtbaren weifsen Nebels überführt wird.

Nachdem der vordere Theil der Röhre, wo das reine Kupferoxyd liegt, glüht, nimmt man den Schirm *b* hinweg und nähert der Stelle, wo das erste Glaskügelchen liegt, von Zeit zu Zeit eine glühende Kohle; man verfährt im Uebrigen, wie bei der Verbrennung im Allgemeinen beschrieben wurde.

Fette Oele werden in der kleinen Glasröhre Fig. 6, *A* abgewogen; diese Röhre wird bei dem Abwiegen in den Fufs Fig 6, *B* gestellt; er ist von weifsem Blech.

Nachdem man auf den Boden der Verbrennungsröhre 2 Zoll hoch Kupferoxyd gebracht hat, lässt man das Röhrchen mit dem Oel, die Oeffnung nach oben, hineingleiten. Durch Neigen der Verbrennungsröhre lässt man das Oel ausfliefsen, man sucht es bis zu der Hälfte der Verbrennungsröhre auf ihre Wände zu vertheilen und füllt sie hiernach, wie S. 371 beschrieben, mit reinem Oxyd an. Bei weichen schmelzbaren Materien kann man ganz auf dieselbe Weise zu Werke gehen. Schmelzbare, aber in einem Mörser nicht mischbare Materien, wie Wachs etc., bringt man in ganzen abgewogenen Stücken in die reine Verbrennungsröhre, erhitzt sie, nachdem man die Röhre mit einem Korke fest verschlossen hat, darin gelinde bis zum Schmelzen, und vertheilt sie bis zu $^3/_4$ der ganzen Länge der Wände der Röhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet; nach dem Erkalten wird sie mit Kupferoxyd angefüllt. Man kann diese Art von Körpern auch in einem Gefäfse wiegen, welches die Form eines kleinen Nachens hat (s. Fig. 7); es wird leicht durch Spalten mit einer Sprengkohle einer 3 Linien weiten Glasröhre angefertigt, welche an zwei Stellen weich gemacht und nach oben hin ausgezogen wird. Bei dieser Art von Körpern muss man die Verbrennungsröhre etwas weiter und länger wählen, als bei gewöhnlichen Verbrennungen.

Digitized by Google

Verbrennung sehr kohlenreicher oder chlorhaltiger Substanzen.

Es giebt einige Materien, bei welchen eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffs beinahe unmöglich ist, wenn man sich zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; dazu gehören die Steinkohlenarten, Indigo, Ulmin und alle Materien, welche diesen ähnlich sind. Bei Steinkohlen hört z. B. die Gasentwicklung zu Ende der Verbrennung nicht auf, sie wird wohl nach und nach langsamer, aber selbst eine Stunde nachher, wenn sehr starkes Feuer gegeben worden war, steigt die Kalilauge nicht zurück.

Die Ursache liegt unstreitig darin, dass die Verbrennung ungleich ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das Kupferoxyd in der Umgebung jedes einzelnen Stäubchens der Substanz reduciren, und es bleibt eine zu grofse Menge Kohle zurück, als dass diese durch Cementation verbrennen könnte. Der Verlust, den man auf diese Weise erleidet, beträgt 3 — 5 pCt. an Kohlenstoff.

Bei der Verbrennung chlorhaltiger Materien wird die Wasserstoffbestimmung ungenau, das sich bildende Kupferchlorür ist flüchtig, und es kann eine Ablagerung desselben in der Chlorcalciumröhre auf keine Weise vermieden werden.

Man muss sich zu diesen Verbrennungen des chromsauren Bleioxyds bedienen, von dem man, dem Volumen nach, etwas mehr wie halb so viel mit der Materie mischt, als man Kupferoxyd genommen haben würde; sonst ist das Verfahren ganz das nämliche.

Es ist bei dem chromsauren Bleioxyd zu Ende der Verbrennung nöthig, eine starke Hitze zu geben; hierbei entwickelt sich reines Sauerstoffgas, in welchem der Rest von Kohle vollkommen verbrennt. Es ist hierbei der hohen Temperatur wegen ferner unerlässlich, die Verbrennungsröhre mit einem dünnen Kupferblech zu umgeben; vermöge seiner Biegsamkeit lässt es sich leicht um die Röhre wickeln und mit einem Eisendraht, den man in Form eines Ringes um die Röhre biegt, kann man es an drei oder mehr Stellen in seiner Form erhalten.

Man erreicht bei Anwendung von Kupferoxyd seinen Zweck ebenfalls, obwohl nicht mit der nämlichen Bequemlichkeit, wenn man an das verschlossene Ende der Verbrennungsröhre eine Mischung legt von 1 Th. chlorsauren Kali's mit 8 Th. Kupferoxyd. Indem man zuletzt diesen Theil ins Glühen bringt, wird durch das sich entwickelnde Sauerstoffgas der Rest von Kohle verbrannt.

Bei chlorhaltigen Materien ist das chromsaure Bleioxyd ein kostbares und unentbehrliches Mittel zu ihrer Verbrennung; es bildet sich hierbei Chlorblei, welches in der Rothglühhitze nicht im Geringsten flüchtig ist.

Auf die Darstellung des Kupferoxyds und des chromsauren Bleioxyds, welche zur organischen Analyse verwendet werden, so wie auf die Wahl der Verbrennungsröhre, hat man einige Sorgfalt zu verwenden.

Kupferoxyd. Dieses Oxyd kann man sich aus schwefelsaurem Kupferoxyd und kohlensaurem Natron darstellen; die Auflösungen beider werden heifs mit einander gemischt; man lässt den bläulichen Niederschlag in der Flüssigkeit 8 — 14 Tage an einem warmen Orte stehen, nach welcher Zeit er seine gallertartige Beschaffenheit verliert, grün und

Digitized by Google

körnig kristallinisch wird; er lässt sich nun leicht auswaschen und trocknen; vor seiner Anwendung muss er stark geglüht und auf einen Gehalt von Schwefelsäure und Natron sorgfältig geprüft werden; er ist unbrauchbar, wenn er auch nur kleine Quantitäten davon enthält.

Das erhaltene reine Oxyd ist braunschwarz, äufserst locker und leicht und sehr hygroskopisch; organische Materien, damit gemengt, verbrennen mit grofser Leichtigkeit, aber zuweilen brennt das Gemenge in der Röhre, wenn ein Theil davon glühend gemacht wurde, von selbst fort, und die Analyse ist alsdann misslungen.

Es ist besser, sich des Kupferoxyds zu bedienen, was aus salpetersaurem Kupferoxyd erhalten wird; seine Bereitungsart ist einfacher, wohlfeiler, und man ist seiner Reinheit wegen nie in Ungewissheit. Zu seiner Darstellung macht man Kupferbleche rothglühend und wirft sie in kaltes Wasser; aller Schmutz und Unreinigkeiten springen mit dem gebildeten Oxyde ab, das blanke abgewaschene Blech löst man in reiner Salpetersäure auf, dampft die Auflösung in einer Porzellanschale bis zur Trockne ab, und glüht das trockne Salz in einem wohlbedeckten hessischen Tiegel; bei dem Glühen wird das Oxyd mit einem heifsen Glasstabe mehrmals umgerührt, damit kein Theil des salpetersauren Salzes unzersetzt bleibt. Man muss zum Ausglühen Platintiegel vermeiden, indem sie nach und nach rauh und stark angegriffen werden.

Das geglühte Oxyd wird in einem Mörser fein zerrieben und in einem verschliefsbaren Gefäfse aufbewahrt; es ist dicht, schwer, kohlschwarz; seine hygroskopische Beschaffenheit hängt von der Temperatur ab, der es ausgesetzt war. Bei sehr starkem Glühen schrumpft das Oxyd zusammen, wird sehr hart und verliert beinahe alle hygroskopischen Eigenschaften; in kleine Stücke zerschlagen, dient es, nachdem das feine Pulver davon abgesondert, vortrefflich bei Analysen von Flüssigkeiten und schwer verbrennlichen, fetten, schmelzbaren Substanzen; man kann damit die Röhre vollkommen anfüllen, ohne sie aufzuklopfen, es bleiben in dem porösen Oxyde Zwischenräume genug, um den Gasen Durchgang zu lassen.

Zur Erreichung des nämlichen Zweckes benutzt Dumas das Oxyd, welcher durch Calcination von Kupferdrehspänen dargestellt wurde; es behält die Form der Späne und leistet vollkommen denselben Dienst.

Das Kupferoxyd, welches zur Verbrennung gedient hatte, macht man wieder durch Befeuchtung mit reiner Salpetersäure und neues Ausglühen brauchbar. Enthält das Metall, was man aufgelöst hat, Löthung von Messing, so ist das Oxyd zur Stickstoffbestimmung nicht anwendbar, indem das salpetersaure Zink bei der gewöhnlichen Glühhitze unvollkommen, aber mit Leichtigkeit, zerlegt wird, wenn es mit organischer Materie gemischt ist.

Hat man Verbindungen organischer Materien mit alkalischen Basen verbrannt, so muss das Oxyd nach der Verbrennung mit kalter verdünnter Salpetersäure digerirt, sodann mit Wasser ausgekocht und wohl ausgewaschen werden.

Hat man eine Chlorverbindung verbrannt, so muss es wieder ganz in Salpetersäure aufgelöst, und das Chlor durch salpetersaures Silber ausgefällt werden; das überschüssige Silberoxyd wird beim Glühen reducirt und schadet nichts.

Chromsaures Bleioxyd. Durch Fällung von einem löslichen Bleisalz mit saurem chromsauren Kali und durch sorgfältiges Auswaschen

Digitized by Google

erhält man diesen Körper vollkommen rein; in der Form, wie man es nach dem Trocknen erhält, ist es aber zur Analyse nicht tauglich; es muss bei starker Rothglühhitze bis zum Weichwerden oder Schmelzen erhitzt, und nachher auf feinste pulverisirt werden. Bei dem Glühen verwandelt sich seine schöne gelbe Farbe in eine schmutzig braunrothe, welche es auch nach dem Erkalten behält.

Man kann zu jeder Art von Verbrennung sich dieses Körpers eben so gut bedienen, wie des reinen Kupferoxyds; die Verbrennung geht leicht und schon bei niederer Temperatur von statten; sie ist stets vollkommen, denn die Gase nach der Verbrennung sind immer ganz geschmacklos. Bei gleichem Gewichte enthält es nicht so viel Sauerstoff, als das Kupferoxyd, allein bei gleichen Volumen enthält es um die Hälfte mehr, indem sein specifisches Gewicht über das Doppelte hinaus gröfser ist, als das des Kupferoxyds.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das chromsaure Bleioxyd in vielen Fällen dem Kupferoxyd vorgezogen werden wird, wenn es sich um eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs handelt; es ist nicht im geringsten hygroskopisch, und die geringe Spur von Feuchtigkeit, welche die Materie bei dem Zusammenmischen anzieht, kann der Mischung viel leichter wieder entzogen werden.

Verbrennungsröhren. Auf die Wahl des Glases, welches zu den Verbrennungsröhren dient, hat man vorzügliche Aufmerksamkeit zu richten; das bleifreie böhmische Kali-Glas ist das beste, die Röhren springen nie, selbst nicht beim raschen Umgeben mit glühenden Kohlen; es ist äufserst schwerflüssig und, wenn es weich geworden, in hohem Grade zähflüssig; das deutsche grüne Bouteillenglas springt leicht im Feuer, ist schwer schmelzbar, aber, wenn es weich geworden, sehr dünnflüssig; die weichen Stellen werden durch einen kleinen Druck aufgeblasen, und diese Stellen bekommen sogleich Löcher. Das französische weifse und grüne Bouteillenglas ist zu verwerfen; das französische grüne Glas kann in einer böhmischen Glasröhre, ohne dass diese ihre Form verliert, bis zum Zusammenfallen geschmolzen werden.

Nachdem in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmafsregeln und Handgriffe beschrieben worden sind, welche das Gelingen einer untadelhaften organischen Analyse sichern, sind nun noch der Apparat und das Verfahren zu beschreiben, welche zur Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem Volum der gebildeten Kohlensäure angewendet werden; es ist ferner der Grad der Genauigkeit zu berühren, welchen man in der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erreichen kann.

Kohlenstoff. Die Bestimmung des Kohlenstoffs mit Hülfe des beschriebenen Apparates kann ungenau werden durch mehrere Fehlerquellen. Die erste und beachtungswertheste ist die unvollkommene Verbrennung; sie lässt sich bei einer zweiten Analyse vermeiden durch Verlängerung der Verbrennungsröhre und Vermehrung des Kupferoxyds; eine Folge der letzteren ist eine gröfsere Vertheilung und eine langsamere Verbrennung, auf welche hierbei das meiste ankommt.

Eine zweite Unsicherheit liegt, wie schon erwähnt, darin, dass die nach der Verbrennung durch die Kalilauge streichende Luft eine gewisse Portion Wasser aus dem Kaliapparate mitnimmt, wodurch sein Gewicht vermindert wird. Man wird aber leicht bemerken, dass der Verlust an Wasser, welchen der Kaliapparat erleidet, zum Theil ersetzt wird durch den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft, dass

Digitized by

die Gewichtsabnahme desselben also je nach diesem Gehalte wechselt.

Hierüber hat man sich durch directe Versuche befriedigende Aufklärungen verschafft. Wenn die Verbrennungsröhre mit glühenden Kohlen bedeckt und die Spitze Taf. II., Fig. 21 (ohne die Röhre *h*) offen und ebenfalls mit glühenden Kohlen umgeben ist, so nimmt der Kaliapparat, wenn man 2000 C.C. Luft hindurchstreichen lässt, am Gewichte nicht allein nicht ab, sondern er nimmt um 18½ Milligr. zu.

Um die Menge des durch den Luftstrom entführten Wassers zu bestimmen, verband man diesen Apparat mit einem vollkommen gleichen, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten; es ist klar, dass das Wasser, welches die durch die Kalilauge gehende Luft zum Verdampfen brachte, durch die Schwefelsäure condensirt und bestimmbar wurde. Das Gewicht des mit Schwefelsäure gefüllten und mit dem Kaliapparate bei *p*, Taf. II., Fig. 18, verbundenen Absorptionsgefäfses hatte sich um 14 Milligr. vermehrt. Die Kalilauge hatte mithin 32½ Milligr. Kohlensäure aus der Luft aufgenommen und 14 Milligr. Wasser abgegeben; anstatt eines Verlustes hat man einen Ueberschuss an Kohlenstoff erhalten.

Wenn man nach der Verbrennung auf die mit glühenden Kohlen umgebene offene Spitze eine Röhre Fig. 21 *h* aufsetzte, welche 12 — 15 Zoll lang ist und bei der nämlichen Disposition der Apparate 2000 C.C. Luft durch den Apparat hindurchgehen liefs, so nahm das Absorptionsgefäfs mit Schwefelsäure wieder um 13,6 Milligr. zu, und das Gewicht des Kaliapparates nahm um 5 Milligr. ab. Es ist klar, dass bei dieser Einrichtung der Fehler, welcher in der Kohlenstoffverbindung aus dem Wasserverlust entsteht, vollkommen durch die aus der Luft aufgenommene Kohlensäure compensirt wird. Beim Hindurchleiten von 200 Kubikcentimetern Kohlensäure beträgt der Verlust ½ Milligr.; in Kohlenstoff macht dies nur aus 0,000138 Grm., welche sich auf 4 — 800 Milligr. Substanz vertheilen.

Diejenigen, welche zu Ende der Verbrennung die Spitze der Verbrennungsröhre mit einer Röhre mit Kalihydrat verbinden, um die durchstreichende Luft von ihrem Kohlensäuregehalt zu befreien, müssen mithin für je 100 C.C. Luft, welche sie durch den Kaliapparat streichen lassen, im Durchschnitt dem Gewichte desselben 1,3 Milligrm. hinzurechnen. Nach den eben angeführten Erfahrungen ist es aber nicht der Mühe werth, diese Correction zu machen; es ist unter allen Umständen sicherer, das beschriebene Verfahren zu befolgen.

Ist die Quantität der aufgefangenen Kohlensäure sehr grofs, und folgen sich die Blasen schnell auf einander, so erwärmt sich die Kalilauge und der Verlust durch das entführte Wasser nimmt zu. Man hat bei dem Wiegen der Apparate zu beachten, dass von dem erwärmten Apparate weniger Wasser an der Oberfläche condensirt wird, als von dem kalten vor der Verbrennung; dieser Unterschied beträgt 3 — 4 Milligrm.; zuweilen steigt er, wenn die Luft sehr feucht ist, bis auf 6 Milligrm.

Die Vergleichung der Analysen einiger Körper mit hohem Atomgewicht wird die genaueste Idee von der Vollkommenheit der Kohlenstoffbestimmung in dem angegebenen Apparate geben.

Man weifs mit genügender Sicherheit, dass das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts 6738,829 beträgt; nach dem Mittel dreier Kohlenstoffbestimmungen geben 100 Th. dieses Salzes 163,8, 163,5 und 163,3 pCt. Kohlensäure. Der Theorie nach würden 100 Th. amygda-

Digitized by Google

linsaurer Baryt 163,7 Kohlensäure liefern müssen. Der Verlust ist mithin 0,002 Kohlensäure oder 0,00055 Kohlenstoff. Es giebt keine Art von Analyse, in welcher eine gröfsere Genauigkeit erreicht werden kann.

Es ist hier der Ort, einige Reflexionen über das wahre Atomgewicht des Kohlenstoffs niederzulegen. Die ersten Bestimmungen desselben von Berzelius geben dafür die Zahl 75,33, die letzteren hingegen 76,437; ich betrachte das letztere als das wahre Atomgewicht, bestimmt mit bewundernswürdiger Genauigkeit; die Erfahrung eines jeden Tages bestätigt seine Richtigkeit, und die folgende Betrachtung wird einem jeden Chemiker die nämliche Ueberzeugung beibringen.

Das Mittel von 5 Analysen des Stearins giebt für 100 Theile dieses Körpers 76,084 pCt. Kohlenstoff, die drei höchsten Resultate gaben 76,306 pCt.

Aus den Zersetzungsproducten dieses Körpers weifs man mit Gewissheit, dass er 146 At. Kohlenstoff enthält, nach welchen sich, die Atomzahl des Kohlenstoffs zu 76,437 genommen, 76,21 pCt. Kohlenstoff berechnen. Wäre die Zahl des Kohlenstoffs, nach Thomson, genau 75, oder 75,33, wie die erste Bestimmung von Berzelius, so hätte die Analyse nicht über 75,85 und 75,98 pCt. Kohlenstoff liefern dürfen. Der Unterschied von 0,36 pCt. Kohlenstoff entspricht in der Formel einem ganzen Atom Kohlenstoff weniger; aber bei der Annahme von 145 At. Kohlenstoff verschwindet alle Uebereinstimmung mit den Zersetzungsproducten des Stearins, nämlich mit der Talgsäure und dem Glycerin, und es müsste daraus geschlossen werden, dass entweder die Analyse beider oder von einem dieser Körper unrichtig ist: eine Voraussetzung, die aller Begründung entbehrt.

Bei der Verbrennung von Körpern, welche Schwefel enthalten, wie xanthonsaure Salze, Sulfosinapisin etc., fällt das Gewicht des Kohlenstoffs häufig zu hoch aus; dies rührt von schwefliger Säure her, welche stets erzeugt wird, wenn man versäumt, die Mischung des Kupferoxyds mit der Substanz so innig als möglich zu machen; sie wird von der Kalilauge absorbirt und vermehrt das Gewicht derselben. Wenn man glaubt, dass dieser Fehler eintreten kann, so bringt man zwischen der Chlorcalciumröhre und dem Kaliapparate eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre an. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium in Wasser, so wie sie sich in der Chlorcalciumröhre bildet, absorbirt diese Säure nicht, namentlich nicht, wenn man die Röhre so lange liegen lässt, bis dass alle Flüssigkeit darin fest geworden, d. h. bis dass das wasserhaltige Chlorcalcium kristallisirt ist. Die schweflige Säure, welche durch die Chlorcalciumröhre unabsorbirt gegangen ist, wird in der Röhre mit Bleisuperoxyd zurückgehalten. Man darf letztere nicht zwischen der Verbrennungsröhre und der Chlorcalciumröhre anbringen, wenn man nicht das gebildete Wasser verloren geben will.

Wasserstoff. Der einzige Fehler, mit welchem die beschriebene Methode hinsichtlich der Bestimmung des Wasserstoffs behaftet ist, rührt von dem Wassergehalt der Luft her, welche man nach der Verbrennung durch den Apparat streichen lässt in der Absicht, um die Kohlensäure hinauszutreiben. Zahllose Erfahrungen haben bewiesen, dass die Quantität des Wassers, welche von dem Chlorcalcium aus der Luft aufgenommen wird, für 200 Kubikcentimeter Luft nie über 5 oder 6 Milligrm. beträgt; dies macht mithin 0,55 bis 0,66 Milligrm. Wasserstoff aus. Dieser Ueberschuss vertheilt sich nun auf 3 bis 500 Milligrm. Substanz,

Digitized by Google

er ist gleich grofs für eine Substanz, welche viel oder wenig Wasserstoff enthält. Ist die verbrannte Materie reich an Wasserstoff, und ist ihr Atomgewicht klein, so wird in dem nämlichen Verhältniss dieser Fehler kleiner, als 1 Atomgewicht Wasserstoff; in diesem Falle ist man über die Anzahl der Atome des Wasserstoffs nicht in Ungewissheit. Ein Beispiel wird dies deutlich machen: 100 Theile Essiggeist liefern im Mittel 94,23 Wasser, nach der Theorie sollte man 92,45 Wasser erhalten; die Analyse gab also 1,8 Wasser oder 0,2 pCt. Wasserstoff im Ueberschuss. Das Atomgewicht des Essiggeistes ist nun 366,750; wenn man diese Quantität verbrannt hätte, so würde man im Ganzen 0,7335 Wasserstoff zu viel erhalten haben; da nun das Atom Wasserstoff 6,23978 wiegt, so sieht man, dass der Fehler weit unter einem Atom beträgt, und dass er mithin vernachlässigt werden muss, um so mehr, indem man die Ursache des Fehlers und die Grenzen, in welche er eingeschlossen ist, kennt.

Bei Körpern, welche ein sehr grofses Atomgewicht besitzen und welche reich an Wasserstoff sind, ist dieser Fehler aber nicht zu vernachlässigen; man muss jederzeit bei der Berechnung von dem erhaltenen Wasser 5 bis 6 Milligrm. Wasser abziehen, oder, wenn man dies nicht für zulässig erachtet, so muss man die Spitze der Verbrennungsröhre sogleich abbrechen, ehe die Kalilauge in die Kugel zurücksteigt; man muss die Kohlen um die Spitze entfernen, und nach der Abkühlung derselben sie mit einer Chlorcalciumröhre oder mit einem Kaliapparate, welcher mit Schwefelsäure angefüllt ist, vermittelst einer Kautschuckröhre oder eines Korkes in Verbindung bringen.

Ein Beispiel wird die Nothwendigkeit dieser Correction einleuchtend machen: 0,3054 Grm. Stearin lieferten ohne Correction und ohne Anwendung der in dem Vorhergehenden angegebenen Entfernungsmittel des hygroskopischen Wassers, bei der Verbrennung 0,343 Grm. Wasser, 100 Theile mithin 112,31; der theoretischen Zusammensetzung nach sollte man nur 109,63 Wasser erhalten, man hat also 1,68 pCt. Wasser oder 0,185 pCt. Wasserstoff zu viel. Dieser geringe Ueberschuss macht, auf das Atomgewicht dieses Körpers berechnet, über 3 Atome Wasserstoff aus. Zieht man nun von vorn hierein von den 0,343 des erhaltenen Wassers 6 Milligrm. ab, für das hygrometrische Wasser, so bleiben für 100 Th. Stearin 110,35 Wasser, man hat mithin nur einen Ueberschuss von 0,72 Wasser oder 0,08 pCt. Wasserstoff, was, auf das Atomgewicht berechnet, weniger als 1 Atom Wasserstoff beträgt.

Wenn man nach der eben beschriebenen Methode verfährt, hat man also unter allen Umständen einen Ueberschuss von Wasserstoff in der Analyse zu erwarten, welcher 0,14 bis 0,2 pCt. Wasserstoff beträgt; man hat also nur dann die Bestimmung des Wasserstoffs für genau zu halten, wenn dieser Ueberschuss nicht gröfser ist, als 0,2 pCt.; man hat allen Grund, misstrauisch gegen diese Bestimmung zu seyn, wenn die Analyse genau die theoretische Menge Wasserstoff giebt, und die aufgefundene Formel für die Zusammensetzung ist falsch, wenn das Resultat des Versuches bei wiederholter Analyse constant weniger beträgt, als das Resultat der Berechnung. Bei der Angabe der Resultate der Analyse darf man den Ueberschuss an hygrometrischem Wasser nicht abziehen, indem gerade die Gröfse desselben einen schätzbaren Anhaltpunkt für die Beurtheilung der Wasserstoffbestimmung abgiebt.

Digitized by Google

Berzelius zieht die Verbindungsweise der Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre, welche Fig. 10 Taf. II. abgebildet ist, der Anwendung eines trocknen Korkstöpsels vor, gewiss nur deshalb, weil er die letztere nie einer Prüfung unterworfen hat. Es ist aber in der That ein Kunststück, damit eine gute Analyse zu machen, und man hat die Vollendung desselben immer als ein glückliches Ereigniss zu betrachten. Die ausgezogene Spitze ist nämlich sehr dünn und sehr zerbrechlich, die unbedeutendste Erschütterung des Apparates macht, dass sie abbricht, und dass man Zeit und Mühe verloren geben muss.

Wenn die Spitze der Verbrennungsröhre nicht tief in die Kugel der Chlorcalciumröhre hineinreicht, so ist es häufig der Fall, dass sich ein Tropfen Wasser zwischen den Wänden beider Röhren hinaufzieht, und man findet bei dem Abbinden das Kautschuckröhrchen inwendig nass, was natürlich eine Verwerfung der Wasserstoffbestimmung zur Folge hat.

Das Abschneiden der Spitze, das Hinwegnehmen der Kautschuckröhre, ohne die Spitze aus der Chlorcalciumröhre herauszuziehen, Glühen der Spitze etc., alles dieses sind ausführbare Operationen, aber sie sind von der Art, dass man Unfällen ausgesetzt ist.

Der Grund, warum Berzelius und die Anhänger dieser Verbindungsmethode einen so unnöthigen Aufwand von Mühe und Geschicklichkeit in Anspruch nehmen, ist nun angeblich die hygroskopische Eigenschaft des Korkes, welcher, so behauptet man, das aus der Luft aufgenommene Wasser bei dem Erhitzen in der Verbrennungsröhre abgiebt. Es ist keine Frage, dass wir uns entschliefsen müssten, dieser Verbindungsröhre den Vorzug vor der einfacheren zu geben, wenn der Vorwurf der Ungenauigkeit, welchen man der letzteren macht, nur entfernt begründet wäre; allein besondere Versuche, die mit aller Sorgfalt angestellt wurden, Versuche, die ein Jeder, dem es darum zu thun ist, sich über diesen Punkt Gewissheit zu verschaffen, leicht wiederholen kann, haben bewiesen, dass, wenn der Kork in einem heifsen Platintiegel getrocknet und sodann mit trocknen Fingern in die Verbrennungsröhre eingepasst wird, dass dieser Kork beim Erhitzen der Verbrennungsröhre, während man trockne Luft durch den ganzen Apparat sehr langsam streichen lässt, kein Wasser abgiebt; denn das Gewicht der Chlorcalciumröhre ändert sich nicht um 1 Milligrm. Die Erfahrung eines jeden Tages beweist, dass die Wasserstoffbestimmungen, nach der Verbindungsmethode von Berzelius angestellt, nicht im Entferntesten genauer sind; man kann sogar in den meisten Fällen behaupten, dass sie weniger scharfe Resultate giebt.

Es giebt wohl schwerlich eine hygroskopischere Substanz, als Kautschuck; ein kleines Röhrchen, bei 100° getrocknet, nimmt an der Luft in wenigen Augenblicken um 15 — 20 Milligrm. zu, und ein stark gespanntes Stück dieses Körpers lässt sich als das empfindlichste Hygrometer gebrauchen, wenn man das Fischbein in dem gewöhnlichen Instrumente damit vertauscht.

Wir sind, und dies muss ganz besonders hier hervorgehoben werden, gegen die Verbindungsmethode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse in den meisten Händen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie den Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit

Digitized by Google

nimmt, und ihn nur einer verhältnissmäfsig kleineren Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.

Die Wasserstoffbestimmung wird ungenau, wenn man eine Chlorverbindung verbrennt und sich hierbei zur Verbrennung des Kupferoxyds bedient; das sich bildende Kupferchlorür verflüchtigt sich mit der Kohlensäure und den Wasserdämpfen, setzt sich in der Chlorcalciumröhre ab und vermehrt das Gewicht derselben. Je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto geringer ist der entstandene Fehler, ganz darf er aber niemals vernachlässigt werden. Im Ganzen vermehrt sich das Gewicht des Chlorcalciums um 10 bis 15 Milligrm. Durch Auflösung des Chlorcalciums, Ausfällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff etc. und Bestimmung desselben kann man diesen Fehler controliren. Ganz besonders muss man bei dieser Art von Körpern auf die Mäfsigung des Luftstromes nach der Beendigung der Verbrennung bedacht seyn; wenn die durch den Kaliapparat durchgehenden Luftblasen einigermafsen schnell einander folgen, so sieht man das Kupferchlorür in weifsen Dämpfen selbst durch die Kalilauge hindurchgehen, und man empfindet im Munde den ekelhaften metallischen Geschmack der Kupfersalze. Bei Anwendung von chromsauren Bleioxyd kann dieser Fehler völlig vermieden werden.

Die Chlorcalciumröhren müssen, wenn man sie nicht verlieren will, sogleich nach dem Gebrauche entleert werden; geschieht dies nicht, so kristallisirt die concentrirte Auflösung des Chlorcalciums in dem Wasser, was sich bei der Verbrennung gebildet hat, und die Kugel der Röhre wird dadurch gesprengt.

Bestimmung des Stickstoffs. Bei Analysen stickstoffhaltiger Körper wird der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben worden, ausgemittelt, und die Bestimmung des Stickstoffs ist alsdann der Gegenstand eines besonderen Versuches, in welchem auf die anderen Bestandtheile keine Rücksicht genommen wird. Ob eine Materie Stickstoff enthält oder nicht, sieht man sogleich und unzweifelhaft bei der Bestimmung ihres Kohlenstoffs, denn in diesem Falle gehen durch den Kaliapparat, während des ganzen Verlaufs der Verbrennung, fortwährend Gasblasen hindurch. Wenn sie, namentlich gegen das Ende der Verbrennung, gröfser sind, als der Kopf einer gewöhnlichen Stecknadel, so ist man sicher, es mit einer stickstoffhaltigen Substanz zu thun zu haben. Im Besonderen kann man sich über einen Stickstoffgehalt Ueberzeugung verschaffen, wenn man etwas der Materie in einer Probirröhre mit 4 — 10 mal ihres Gewichtes Kalihydrat schmilzt; die stickstoffhaltigen Körper werden hierdurch ohne Schwärzung zerlegt, und ihr ganzer Stickstoffgehalt entwickelt sich als Ammoniak, was man unter allen Umständen deutlich riecht. Muss man Curcuma oder andere Reagentien anwenden, um den Stickstoffgehalt nachzuweisen, d. h. riecht man nicht deutlich das Ammoniak, so ist der Stickstoffgehalt zweifelhaft.

Bei der Verbrennung der meisten stickstoffhaltigen Körper entwickelt sich der Stickstoff als Gas in reinem Zustande, gemengt mit der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser; bei Verbrennungen anderer bildet sich Stickstoffoxydgas. Die Entstehung desselben macht die Stickstoffbestimmung schwierig; sie macht sie ungenau, wenn man nicht die äufserste Sorgfalt auf seine Zurückführung in Stickgas richtet.

Das Stickgas wird nämlich unter allen Umständen dem Volum

Digitized by Google

nach bestimmt; da nun dieser Körper bei seinem Uebergange in Stickoxydgas sein Volum verdoppelt, so ist man hierdurch einem Fehler in der Stickstoffbestimmung ausgesetzt, wodurch derselbe vergrößert wird. Diesem Fehler wird vorgebeugt, wenn man die Verbrennungsröhre um 3 — 4 Zoll länger nimmt, als bei der Kohlenstoffbestimmung, und auf das reine Kupferoxyd eine Lage Kupferdrehspäne bringt, welche man an der Luft bis zum Schwarzwerden geglüht, und deren Oberfläche, welche oxydirt worden, nachher vermittelst Wasserstoffgases wieder vollkommen reducirt hat. Man kann auch außerdem die zu verbrennende Substanz mit Kupferoxyd mischen, welches zu einigen Verbrennungen schon gedient hat, und das mithin eine beträchtliche Menge metallisches Kupfer enthält.

Als Regel bei den Stickstoffbestimmungen hat man Folgendes zu beachten: Je inniger und sorgfältiger die Mischung mit Kupferoxyd gemacht ist, und je langsamer die Verbrennung vorgenommen wird, desto sicherer ist man vor einer Einmischung von Stickoxydgas. Um nur einen Maßstab zu geben, wie man zu verfahren hat, soll hier bemerkt werden, dass die Verbrennung einer stickstoffhaltigen Substanz doppelt so viel Zeit in Anspruch nimmt, als die Verbrennung einer stickstofffreien erfordert.

Die Verfahrungsweisen, welche man in der Stickstoffbestimmung zu befolgen hat, sind verschieden und mehr oder weniger einfach, je nach der Quantität des Stickstoffs, welcher in der Substanz enthalten ist.

Jeder Stickstoffbestimmung muss die qualitative Analyse des Gasgemenges vorhergehen, welches sich bei der Verbrennung der Substanz entwickelt; die Kenntniss des relativen Volumverhältnisses des Stickstoffs und der Kohlensäure reicht in den meisten Fällen hin, um den Stickstoffgehalt darnach zu berechnen, und die Anwendung eines besonderen Verfahrens ist in diesem Falle völlig überflüssig. Der Apparat, welcher dazu dient, ist höchst einfach, die ganze Operation dauert, mit allen Vorbereitungen, etwa zwei Stunden, und was man dadurch erfährt, bestimmt die Wahl eines anderen Verfahrens, oder macht alle folgenden Operationen unnöthig.

Die Substanz wird gewogen oder nicht gewogen, dies ist gleichgültig, jedenfalls wird sie mit 40 bis 50 mal mehr Kupferoxyd gemischt, als nöthig ist, um sie vollkommen zu verbrennen. Man bringt die Mischung in die Verbrennungsröhre Fig. 8, *A* (Taf. III.), deren halbe Länge sie einnimmt; von den beiden übrigbleibenden Vierteln der Röhrenlänge wird das eine mit Kupferoxyd von α bis β, das andere mit Kupferdrehspänen bis an die Oeffnung angefüllt; sie wird mit der Gasentwicklungsröhre *B* verbunden in den Ofen gelegt; diese Gasentwicklungsröhre kann man durch eine Kautschuckröhre *C* beweglich machen, ihre Oeffnung reicht in eine Quecksilberwanne, sie ist kaum mit Quecksilber bedeckt. Man setzt bei α den Schirm *m* auf, und bringt sodann das metallische Kupfer und das Kupferoxyd in lebhaftes Glühen; die Oeffnungen in dem Roste unter Beiden sind offen, so dass diese Theile der Röhre der stärksten Hitze ausgesetzt sind; hat man zu den Verbrennungsröhren nicht böhmisches Glas genommen, so muss der vordere Theil der Röhre mit einem Kupferblech umgeben und dieses mit Kupferdraht festgebunden werden; wenn dies nicht geschieht, wird dieser Theil der weichen Röhre durch den Druck, den das Gas durch die Quecksilbersäule erleidet, aufgeblasen, und die Röhre bekommt ein Loch.

Digitized by Google

Sobald Kupferoxyd und Kupferspäne rothglühend sind, setzt man den zweiten Schirm *n* in der Art auf, dass eine Länge von einem Zoll der Verbrennungsröhre, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hervorragt; man umgiebt diesen Theil der Röhre mit glühenden Kohlen. Die Verbrennung der Substanz geht an diesem Theile also zuerst vor sich; die Gase, welche entwickelt werden, treiben die atmosphärische Luft aus dem Apparate heraus; nach der Hand ist der ganze Apparat lediglich mit den Producten der Verbrennung angefüllt. Man fährt nun mit der Verbrennung von vorn nach hinten fort, indem man wie gewöhnlich verfährt. Der Schirm *m* wird um $^1/_2$ Zoll nach dem verschlossenen Ende zu gerückt, dieser Theil mit glühenden Kohlen umgeben etc. Das Gas, was sich von da an entwickelt, wird in graduirten Röhren aufgefangen. Diese Röhren haben einen halben Zoll im Durchmesser; sie müssen etwa 12 — bis 15 Zoll lang, und ihre Theilung muss übereinstimmen und genau seyn; es ist hierbei gleichgültig, ob die Röhren in Theile von Kubikzollen oder in Kubikcentimeter getheilt sind, oder ob die Theilung ganz willkürlich ist.

Nachdem die erste Röhre mit Gas zu $^3/_4$ angefüllt ist, zieht man sie aus dem Quecksilber heraus, und lässt dieses ausfliefsen; indem sein Platz von atmosphärischer Luft eingenommen wird, die sich nach einigen Secunden mit dem aufgefangenen Gase mischt, erhält man ein vortreffliches Mittel, um die Reinheit des Gases zu beurtheilen. Enthält es nur $^1/_{1000}$ seines Volums Stickstoffoxydgas, so entstehen die bekannten röthlichen oder rothen Nebel, welche, wenn nur wenig vorhanden ist, eine gelbe Färbung des Gases bewirken, wenn man durch die ganze Luftsäule der Länge nach hindurchsieht, d. h. wenn man die Röhre in eine horizontale Lage mit dem Auge bringt. Zuweilen entsteht gleich im Anfang Stickstoffoxydgas, und gegen die Mitte der Verbrennung hin keines mehr, weil die Oberfläche des Kupferoxyds bei α reducirt wird, und dieses die desoxydirende Wirkung der Kupferdrehspäne unterstützt. Man darf nicht vernachlässigen, die eben angegebene Prüfung des Gases zu Anfang, in der Mitte und gegen das Ende der Verbrennung hin zu wiederholen. Ist während der ganzen Dauer der Verbrennung die Bildung des Stickstoffoxydes bemerklich, so ist entweder die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd nicht innig genug gemacht gewesen, oder die Verbrennung ist zu schnell vor sich gegangen, oder man muss die Länge der Lage von Kupferdrehspänen vermehren. Es ist nicht der Mühe werth, einen solchen Versuch zu Ende zu führen; er lehrt nichts, begründet falsche Vorstellungen über die Zusammensetzung der Substanz, und lässt nur Zweifel über die Richtigkeit einer folgenden besseren Analyse.

Man hat im Ganzen 6 — 8 Röhren mit Gas gefüllt, deren Gesammtvolum etwa 3 — 600 Kubikcentimeter beträgt. Man hat nun das relative Volumverhältniss des Stickstoffs und der Kohlensäure zu bestimmen. Man bringt die Röhren, eine nach der anderen, in den Cylinder mit Quecksilber (Fig. 9), welcher nach oben hin sich erweitert, stellt das Quecksilber in der Röhre mit dem äufsern ins Niveau, und notirt sich das Volumen des Gases.

Vermittelst der Pipette Fig. 10, welche mit Kalilauge gefüllt und bei α mit Quecksilber gesperrt ist, wird nun in die graduirte Röhre einige Linien hoch von der Lauge eingebracht; gewöhnlich geschieht dies, indem man mit dem geschlossenen Munde bei β einen

Digitized by Google

schwachen Luftdruck hervorbringt, nicht stärker, als nöthig ist, um die Kalilauge hineinsteigen zu machen. Wenn die gekrümmte Spitze der Pipette etwa 1½ Zoll lang ist und über das Quecksilber in dem Innern der Röhre hervorsteht, so hat man nur die graduirte Röhre etwas aus dem Quecksilber in die Höhe zu heben, um die Kalilauge von selbst durch den äufseren Luftdruck in die Röhre steigen zu machen. Durch vorsichtige Bewegung der graduirten Röhre auf und nieder wird alle verhandene Kohlensäure schnell absorbirt, und es bleibt nichts als Stickgas zurück. Der untere Theil der graduirten Röhren wird hierbei leicht abgestofsen und die Röhren zerbrochen; man vermeidet dies gänzlich, wenn der untere Rand der Oeffnung derselben fest an die Wand des Cylinders angedrückt wird. Das Quecksilber wird inwendig und auswendig ins Niveau gebracht und das Volum des Gases notirt.

Das Volum des Gasgemenges betrage in den 6 Röhren 620, nach der Behandlung mit Kalilauge seyen zurückgeblieben im Ganzen 124, es sind mithin verschwunden 496 Kohlensäure; das Volum des Stickstoffs verhält sich mithin zu den Volumen der Kohlensäure, wie 124 : 496 = 1 : 4.

Man kann nun auf verschiedene Weise verfahren, um den Stickstoffgehalt der Materie nach dem ausgemittelten Volumverhältnisse zu berechnen, vorausgesetzt, die Quantität der Kohlensäure, welche ein gewisses Gewicht der Materie liefert, sey bekannt. Entweder verwandelt man die erhaltene Kohlensäure in Volum, und dividirt dieses durch die erhaltene Verhältnisszahl; das Product drückt die entsprechende Menge Stickgas im Volum aus. Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern bei der Verbrennung dem Gewicht nach 0,180 Grm. Kohlensäure. Das Gasgemenge, welches dieser Körper bei der Verbrennung liefert, enthält Stickstoff und Kohlensäure im Volumverhältniss wie 1 : 4. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure wiegen nun 1,97978 Grm., 0,180 Grm. Kohlensäure entsprechen mithin 91,85 Kubikcentimeter; dividirt man nun diese Zahl durch 4, so erhält man 22,85 Kubikcentimeter, welche sich zu 91,85, wie 1 : 4 verhalten. Diese 22,85 Kubikcentimeter berechnet man als Stickstoff; man weifs, dass 1000 Kubikcentimeter 1,26 Grm. wiegen; danach enthalten 100 Th. Caffeïn 28,834 Stickstoff und 49,796 Kohlenstoff.

Dieser weitläuftigen Berechnung kann man sich überheben, wenn man sich erinnert, dass 1 Volum Kohlensäure einem Atom Kohlenstoff, und 1 Volum Stickgas zwei Atomen Stickstoff entspricht. Da die Menge des Kohlenstoffs und das Volumverhältniss der Verbrennungsproducte bekannt sind, berechnet man den Stickstoff aus den Atomgewichten.

Nach der Kohlenstoffbestimmung enthält das Caffeïn 49,796 pCt. Kohlenstoff; Stickstoffgas und Kohlensäure lieferte dieser Körper im Volumverhältniss wie 1 : 4, er enthält mithin 2 At. Stickstoff auf 4 At. Kohlenstoff.

49,796 verhält sich nun zu x, wie $4 \times 76{,}437$ (das Atomgewicht des Kohlenstoffs) zu $2 \times 88{,}518$ (das Atomgewicht des Stickstoffs). $49{,}796 : x = 305{,}748 : 177{,}036$, woraus

$$x = \frac{49{,}796 \times 177{,}036}{305{,}748} = 28{,}834 \text{ pCt. Stickstoff.}$$

Die beschriebene qualitative Bestimmung gewährt eine vollkommene Sicherheit und ist scharf und genau für alle stickstoffhaltigen

Digitized by Google

Körper, in denen der Stickstoff sich zum Kohlenstoff in keinem kleineren Verhältniss, als wie 1 : 8 befindet.

Zur Controle dieses qualitativen Verfahrens kann man den Stickstoff vermittelst des folgenden Apparates (Taf. III., Fig. 11) quantitativ bestimmen.

Er besteht in einem Cylinder mit einem Fufs Fig. 11, *A*, in welchen drei Korkringe (Taf. III., Fig. 12), der eine auf dem Boden, die anderen bei *m* und *n* eingekittet sind; sie denen dazu, die kleine graduirte Glocke *B* in ihren Bewegungen zu schützen. Die Röhre *C*, durch welche das Gas in die Glocke einströmt, hat zwei senkrechte parallele Schenkel, deren aufsteigender dieselbe Länge wie die Glocke besitzen muss, während der andere aufserhalb der Glocke durch die beiden Oeffnungen in den Korkringen geht. (Fig. 12, *A*.) Die Leitungsröhre wird nun in den Cylinder gebracht, die graduirte Glocke bis auf den Boden *o* aufgesetzt, und der Cylinder mit Quecksilber gefüllt. Die Glocke und Leitungsröhre werden beide durch den Halter *D* in ihrer Stellung so befestigt, dass sie durch das Quecksilber nicht wieder herausgedrückt werden können. Der Arm *b* des Halters lässt sich an dem Stabe auf und ab bewegen, und kann vermittelst der Schraube in jeder beliebigen Höhe festgehalten werden. An der Leitungsröhre *C* befestigt man vermittelst eines Kautschuckröhrchens die kurze Röhre *E*; sie hat keinen anderen Zweck, als den Apparat etwas beweglich und weniger zerbrechlich zu machen. Die letztere lässt sich vermittelst eines Korkes mit der Verbrennungsröhre luftdicht verbinden.

Die Substanz ist gewogen und auf die bei früheren Operationen beschriebene Weise in die Verbrennungsröhre gebracht worden. Ehe man diese Röhre mit glühenden Kohlen umgiebt, versichert man sich, ob alle Verbindungen vollkommen schliefsen. Man hebt die Glocke in die Höhe, so dass das Quecksilber inwendig um einen Zoll höher steht, als aufserhalb, und notirt sich seine Stellung; bleibt sie während einer Viertelstunde unverändert, so ist keine Luft bei α oder β eingedrungen; man kann sodann die Verbrennung beginnen. Vor derselben wird das Quecksilber in dem Cylinder innerhalb der Glocke mit dem äufseren ins Niveau gebracht, und sowohl das Volum der in der Glocke befindlichen Luft, als auch ihre Temperatur und der Barometerstand notirt.

Das Gas, was sich während der Verbrennung entwickelt, tritt in die graduirte Glocke und treibt das Quecksilber heraus; indem man aber den hölzernen Arm an dem Stabe aufwärts gleiten lässt, kann man das Quecksilber stets auf seinem ersten Standpunkte erhalten.

Ist die Verbrennung vollendet, d. h. bemerkt man keine Volumvermehrung mehr in der Glocke, so entfernt man die Kohlen und lässt den ganzen Apparat erkalten. Der Quecksilberstand, der sich bei dem Erkalten der Luft ändert, wird wieder ins Niveau gebracht, die Temperatur und der Barometerstand beobachtet, und das erhaltene Gasvolum gemessen. Man zieht nun, um das wahre Volum der entwickelten Gase zu haben, von dem ganzen Gasvolumen das Volum der Luft ab, welches vor der Verbrennung in der Glocke enthalten war, und reducirt es auf 0° und 28″ Barometerstand, vorausgesetzt, dass sich beide vor und nach dem Versuch nicht geändert haben, was beinahe nie geschieht.

Man hat, wie man leicht bemerkt, die Summe der Volumina des Stickgases und der Kohlensäure von einem bekannten Gewicht der Substanz in dieser Analyse ausgemittelt. Durch die vorhergegangene Koh-

Digitized by Google

lenstoffbestimmung weifs man nun die Quantität der erhaltenen Kohlensäure; man berechnet sie auf das nämliche Gewicht im Volum, und zieht dieses, um die Menge des Stickstoffs zu haben, von dem erhaltenen ganzen Gasvolum ab; was übrig bleibt, ist Stickgas, was in Gewicht verwandelt wird. Z. B. 0,100 Grm. Caffeïn liefern, in diesem Apparate verbrannt, bei 0° und 28″ B. 114,06 C. C. Gas. Analysirt mit dem Apparate Fig. 18, Taf. II., liefern 0,100 Grm. Caffeïn 0,180 Grm. Kohlensäure, entsprechend bei 0° und 28″ B. 91,21 C. C. Man hat also von 0,100 Grm. Caffeïn 114,06 — 91,21 = 22,85 C. C. = 28,836 pCt. Stickstoff.

Da man selten graduirte Röhren anwendet, welche mehr wie 200 C.C. Gas fassen, so werden diese Bestimmungen, der geringen Quantität der Substanz wegen, die man verbrennen kann, ungenau und wenig zuverlässig, und enthält eine Substanz wenig Stickstoff, so kann dieser Apparat nicht angewendet werden. Man bedient sich alsdann mit gröfserer Sicherheit der folgenden Methoden.

Directe Bestimmung des Stickstoffs. An das verschlossene Ende einer 18 Zoll langen Verbrennungsröhre Fig. 11, *b* (Taf. III.) wird eine Lage trocknes Kalkhydrat von 2 bis 2½ Zoll Länge, auf dieses 1 Zoll Kupferoxyd, sodann die Mischung, reines Kupferoxyd und metallisches Kupfer gebracht, so wie es auf der Zeichnung angegeben.

Die Verbrennungsröhre wird mit einer anderen Röhre, gefüllt mit geschmolzenem Kalihydrat, und diese mit dem Gasometer *CB* bei β verbunden. Die Röhre mit Kalihydrat ist 10 bis 12 Zoll lang, die eine Kugel α ist leer, die andere hat 1 Zoll, der cylindrische Theil 4 Linien im Durchmesser. Sie fasst etwa 30mal mehr Kalihydrat, als zur Absorption der Kohlensäure von 500 Milligrm. der kohlenreichsten Substanz erforderlich ist. Unter die Glocke bringt man noch ein Stück trocknes Kalihydrat, um sich vor jeder Einmengung von Kohlensäure sicher zu stellen.

Wenn nun mit dieser Vorrichtung die Verbrennung vorgenommen wird, so tritt in die graduirte Glocke nur Stickgas; die Kohlensäure wird von dem Kali vollständig absorbirt. Wenn das Kalkhydrat zuletzt ins Glühen gebracht wird, so treiben die Wasserdämpfe, welche sich entbinden, den Rest von Kohlensäure aus der Verbrennungsröhre in die Kaliröhre, wo sie absorbirt wird; die Kugel α dient, um das wieder condensirte Wasser aufzunehmen. Nach dem völligen Erkalten enthält der Apparat keine Kohlensäure mehr. Das Wasser des Kalkhydrats nimmt, bei seinem Uebergange in Gas, einen etwa 30mal gröfseren Raum ein, als das Volumen des Gases in der Verbrennungsröhre beträgt. Die letzten Spuren von Kohlensäure werden von dem Kalk nebst allem Wasserdampf in der Röhre absorbirt, wenn der Apparat eine Stunde lang nach dem völligen Erkalten stehen gelassen wird.

Vor der Verbrennung hatte man in der Glocke ein bekanntes Volumen Luft, nach derselben hat es sich vorgröfsert. Diese Zunahme drückt genau die Menge des hinzugekommenen Stickgases aus; sie wird gemessen, nach der Reduction auf 0° und 28″ B. in Gewicht berechnet. Diese Methode ist mit einem constanten Fehler behaftet, welcher nicht vermieden werden kann; man erhält nämlich stets etwas weniger Stickstoff, als die Substanz in der That enthält, und er rührt, wie es scheint, daher, dass der Sauerstoff der Luft in der Verbrennungsröhre bei dem Anfang der Verbrennung Antheil an derselben nimmt, indem er als Wasser sich verdichtet oder als Kohlensäure von dem Kali absorbirt

Digitized by Google

wird. Durch eine Reihe von mit aller Sorgfalt angestellten Analysen stickstoffhaltiger Substanzen von bekannter Zusammensetzung sind die Grenzen dieses Fehlers genau ausgemittelt worden, und wenn man zu dem erhaltenen Stickstoff Ein Procent hinzurechnet, so drückt die erhaltene Stickstoffmenge genau den Stickstoffgehalt der Substanz aus. In fünf Analysen von Amygdalin sind z. B. anstatt 3,06 pCt. Stickstoff genau 2 pCt., in drei Analysen von Harnsäure anstatt 33,3 pCt. nur 32,4 pCt., in einer Analyse von Hippursäure anstatt 7,8 pCt. nur 6,8 pCt erhalten worden. Alle stickstoffhaltigen Körper geben bei der ersten Einwirkung des Feuers Ammoniak und hinterlassen eine stickstoffhaltige, schwer verbrennliche Kohle. Es ist denkbar, dass der Fehler davon herrührt, dass etwas Ammoniak als kohlensaures der Verbrennung entgeht, und in diesem Falle gehört dieser Fehler allen anderen Methoden ebenfalls an; so viel ist gewiss, dass, wenn man Zucker in diesem Apparate verbrennt, das Volumen der Luft in der Glocke nach der Verbrennung das nämliche bleibt, was man vor derselben, mit Beachtung der Temperaturveränderungen, gemessen hat. Bei Analysen stickstoffreicher Substanzen, wo dieser Fehler weniger als ¼ Atom beträgt, wie bei der Analyse der Harnsäure und ähnlicher Körper, ist eine Correction unnöthig, bei stickstoffarmen darf er aber nicht vernachlässigt werden.

Eine Fehlerquelle ist hierbei das Weichwerden der Verbrennungsröhre durch eine zu starke Hitze; man muss ihr der ganzen Länge nach ein dünnes Kupferblech in der Form einer Rinne unterlegen, was man mit Kohlenpulver bestreut, um das Anschmelzen zu verhüten. Dieser Apparat ist wenig zeitraubend, bequem und sicher, namentlich deshalb, weil man den Gang der Verbrennung genau beurtheilen kann; entwickelt sich Salpetergas, so färbt sich die Luft in der Glocke und das Quecksilber wird angegriffen.

Bei Anwendung des folgenden von Dumas angegebenen Apparates entbehrt man diesen Vortheil; er ist überdies mit einem andern constanten Fehler behaftet, der sich aus der Beschreibung von selbst ergiebt. Die Substanz wird nämlich in einem Raume verbrannt, der von aller atmosphärischen Luft vorher entleert werden muss; allein dies lässt sich nie vollkommen bewerkstelligen, so dass man auch in den besten Analysen ½ bis 0,8 pCt. zu viel Stickstoff erhält. Wenn aber eine Substanz, welche sehr wenig Stickstoff enthält, mit Hülfe der beiden Apparate analysirt wird, so hat man in dem Mittel beider Bestimmungen den Stickstoffgehalt derselben mit aller bis jetzt erreichbaren Genauigkeit. Man wählt eine Verbrennungsröhre von 24 Zoll Länge, bringt eine Lage kohlensaures Kupferoxyd von 6 Zoll Länge, von dem verschlossenen Ende an gerechnet, hinein, füllt auf diese 2 Zoll lang reines Kupferoxyd, sodann das Gemenge der Substanz mit Kupferoxyd, dann eine Lage reines Kupferoxyd; zuletzt kommt eine Lage Kupferspäne. In Fig. 13, Taf. III., sind diese Lagen angegeben. Die Verbrennungsröhre wird mit der dreischenkligen Röhre Fig. 14 vermittelst eines Korkes verbunden; der Kork wird aufserhalb mit geschmolzenem Siegellack überzogen; der eine Schenkel steht mit der Handluftpumpe Fig. 13 *a*, *B*, der andere mit einer 30 Zoll langen, gebogenen Glasröhre *A*, welche in eine kleine Wanne *D* mit Quecksilber taucht, vermittelst Kautschuckröhren in Verbindung. Die dreischenklige Röhre Fig. 14 ist bei α etwas ausgezogen. Man macht nun den Apparat luftleer, das Quecksilber steigt bis 27 Zoll; bleibt sein Stand nicht unverändert, so schliefst eine der Verbindungen nicht. Man stellt nun einen Schirm über das reine Kupferoxyd bei *n*, Fig. 13 *b*, und umgiebt das kohlensaure Kupferoxyd mit

Digitized by Google

2 — 3 glühenden Kohlen; es entwickelt sich sogleich reine Kohlensäure, das Quecksilber fällt, sie tritt aus der Oeffnung der Röhre aus. Man macht zum zweiten Male den Apparat luftleer, fährt mit der Entwicklung der Kohlensäure fort, und wiederholt dies 4 — 5 mal, jedenfalls so oft, bis die Gasblasen, die sich aus der Oeffnung der Röhre *A* entwickelten, bis auf eine kaum bemerkbare Luftblase verschwinden, wenn sie in einer kleinen mit Kalilauge angefüllten Glasröhre aufgefangen werden. Alle atmosphärische Luft ist nun aus dem Apparate vollkommen entfernt. Man schmilzt nun den bei α ausgezogenen Theil der dreischenkligen Röhre Fig. 14 mit einer Spirituslampe ab, und entfernt die *S*förmige Verbindungsröhre *C* sammt der Luftpumpe; hierauf befestigt man durch den Halter *A* Fig. 15 über der Oeffnung der Gasleitungsröhre eine graduirte Glasröhre von etwa 100 C.C. Inhalt, halb mit Kalilauge, halb mit Quecksilber gefüllt, und schreitet nun zur Verbrennung der Substanz, wie früher angeführt; es entwickelt sich Stickstoff und Kohlensäure, welche letztere von dem Kali absorbirt wird; in der Röhre sammelt sich also nur Stickgas.

Wenn die Verbrennung der Substanz bis *n* (Fig. 13 *b*) vorgeschritten, also beendigt ist, so enthält das Gas, was den inneren Raum des Apparates einnimmt, noch eine Quantität Stickstoff, welche in die graduirte Röhre Fig. 15, *B* geführt werden muss. Die eine Hälfte des kohlensauren Kupferoxyds hat gedient, um die atmosphärische Luft zu entfernen, die andere Hälfte, welche zurückgeblieben, dient nun, um das Gasgemenge in die graduirte Röhre zu treiben. Man umgiebt den hinteren Theil der Verbrennungsröhre mit Kohlen, und lässt etwa noch 3 — 400 Kubikcentimeter Gas sich entwickeln und in die graduirte Röhre treten; die Kohlensäure des kohlensauren Kupferoxyds treibt die Verbrennungsproducte vor sich her in die graduirte Röhre.

Nachdem nun in der graduirten Röhre, besonders wenn sie bewegt wird, keine Absorption mehr bemerkbar ist, schliefst man die Glocke mit einer aufgeschliffenen Glasscheibe und trägt sie in ein grofses Gefäfs mit Wasser. Quecksilber und Kalilauge treten heraus, ihr Raum wird vom Wasser eingenommen.

Das Gas wird nach Notirung des Barometer- und Thermometerstandes gemessen, der Einfluss der Tension des Wassers auf das Volumen des Gases in Rechnung genommen, auf 0° und 28″ Druck reducirt und das Stickstoffgas in Gewichten berechnet.

Berzelius meint, man könne die Luftpumpe ganz entbehren, wenn man vor der Verbrennung eine Zeitlang Kohlensäure durch die Verbrennungsröhre leitet, so dass hierdurch die atmosphärische Luft entfernt würde. Wenn man nicht grofsen Irrthümern sich aussetzen will, so darf man ihre Anwendung nicht aufser Acht lassen; denn die in den Poren des Gemenges befindliche Luft wird hierdurch nicht entfernt, sie beträgt 8 bis 9 Kubikcentimeter bei dem gewöhnlichen Volum der Mischung, und dies ist oft mehr, als das Stickgas, was 5 — 600 Milligrm. mancher Substanzen liefern.

Mitscherlich schlägt vor, die Mischung ohne kohlensaures Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre zu bringen, luftleer zu machen, die Verbrennung wie gewöhnlich vorzunehmen, und alles Stickgas und die Kohlensäure in einer Glocke aufzufangen, das Volum zu messen, und durch Kalihydrat die Kohlensäure zu absorbiren. Das Verhältniss beider

Digitized by

erhalte man dadurch dem Maſse nach, woraus sich das Gewicht des Stickstoffs berechnen lasse.

Wenn man sich erinnert, dass bei der ersten Einwirkung des Feuers auf jede organische Materie sich flüchtige Producte entwickeln, welche erst dann vollkommen verbrennen, wenn sie langsam über glühendes Kupferoxyd geleitet werden, und man erwägt, dass beim Verbrennen in einem luftverdünnten Raume die entwickelten Gase sich mit grofser Schnelligkeit darin verbreiten, so hat man bei dieser Vorrichtung im Anfange eine unvollkommene Verbrennung derselben zu gewärtigen. Hierbei bleibt ferner in den Röhren eine gewisse Quantität Stickstoff zurück, welcher nicht in Rechnung gebracht wird, und das Volum des Kalihydrats muss abgeschätzt und von dem Volum des Stickgases abgezogen werden. Dieser Vorschlag ist aus der Analyse der Harnsäure hervorgegangen; allein für diesen stickstoffreichen Körper hat man diesen Apparat nicht nöthig; er möchte kaum bei Körpern, welche wenig Stickstoff enthalten, zu empfehlen seyn.

Der beschriebene Apparat lässt sich ebenfalls brauchen zur Verbrennung von Körpern im luftleeren Raume, in der Absicht, um durch die qualitative Analyse des Gasgemenges die relativen Verhältnisse der Kohlensäure und des Stickstoffs zu erfahren, und zwar mit Ausschluss der atmosphärischen Luft, welche den Apparat erfüllt. Hierbei wird, wie sich von selbst versteht, die Anwendung von kohlensaurem Kupferoxyd unterlassen. Man kann sich aber auf die erhaltenen Verhältnisse bei Körpern, welche sehr wenig Stickstoff enthalten, auch wenn mit aller Sorgfalt verfahren ist, nicht mit Sicherheit verlassen.

Man darf nicht versäumen, bei allen Stickstoffbestimmungen die Genauigkeit der Gewichte, welche man zum Abwägen anwendet, einer scharfen Prüfung zu unterwerfen. Es ist, wie man weifs, gleichgültig für Analysen anderer Art, ob die Gewichte genau sind oder nicht, vorausgesetzt, dass sie unter einander übereinstimmen; wenn aber der Gramm und die Unterabtheilungen desselben, mit denen man die Substanzen abwägt, unrichtig sind, so hat man bei den Reductionen der Gase auf richtige Gewichte stets nicht unbeträchtliche Differenzen zu gewärtigen.

Controlen für organische Analysen.

Nachdem nun in dem Vorhergehenden alle Vorsichtsmafsregeln beschrieben worden sind, welche die Erreichung eines guten Resultates verbürgen, sind noch einige Verfahrungsweisen zu berühren, welche als Controlen für die Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen zuweilen in Anwendung kommen.

Bei Körpern, deren Atomgewicht klein ist, in welchen also die Anzahl der Atome der Elemente in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander steht, hat man keine weitere Controle, als die genaue Bestimmung des Atomgewichts, nöthig. Ganz anders verhält es sich aber bei Körpern, deren Atomgewicht beträchtlich ist; bei diesen beträgt zuweilen eine schwache Differenz in den Atomgewichtsbestimmungen mehr als ½ At. Kohlenstoff, und oft mehr als 3 At. Wasserstoff; bei dieser Art von Körpern sind die folgenden Hülfsmittel nicht zu vernachlässigen.

Controlen für den Kohlenstoff. Wenn sich der Körper mit einer stickstoffhaltigen Materie verbinden lässt, z. B. mit Ammoniak oder mit Salpetersäure, so giebt die Verbrennung dieser Verbindungen, in welcher die Quantität der stickstoffhaltigen Materie bekannt ist, durch

Digitized by Google

das erhaltene Verhältniss des Stickgases zur Kohlensäure, eine scharfe Controle für den Kohlenstoff. Die Volumina der beiden Gase müssen sich verhalten, wie die Aequivalente des Stickstoffs und des Kohlenstoffs.

Eine zweite Controle des Kohlenstoffs einer Säure mit hohem Atomgewicht erhält man, wenn man eins ihrer Salze verbrennt, dessen Basis die Kohlensäure beim Glühen mit Kupferoxyd nicht fahren lässt, z. B. mit Baryt. Man erhält weniger Kohlensäure, als wenn die Substanz für sich verbrannt worden wäre, und zwar unter allen Umständen 1 At. Kohlenstoff weniger. Die Kohlensäure, welche mit der Basis verbunden bleibt, kann man berechnen; ihre Quantität muss sich zu der erhaltenen Kohlensäure verhalten, wie 1 zu der übrigen Anzahl der Atome des Kohlenstoffs der Säure. Beide zusammenaddirt, müssen die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in der Substanz ausdrücken. Z. B. in dem amygdalinsauren Baryt enthält die Säure 40 At. Kohlenstoff; sie giebt bei der Verbrennung eine gewisse Quantität Kohlensäure, welche sich zu der der zurückgebliebenen Kohlensäure des kohlensauren Baryts verhält, wie 39 : 1. Beide zusammen addirt, geben 40. Auf eine ähnliche Art sind die Atomgewichte aller fetten Säuren zu controliren.

Controlen für den Wasserstoffgehalt. Bei den organischen Basen lässt sich der Wasserstoffgehalt derselben controliren, wenn man ihre Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure verbrennt; da die Salzsäure bei der Vereinigung mit diesen Basen keine Zersetzung erleidet, so muss das erhaltene Wasser, auf das Gewicht der Substanz berechnet, stets um 2 Atome, nämlich um den Wasserstoffgehalt der Salzsäure, gröfser seyn. Dasselbe gilt für Säuren, die sich mit Ammoniak verbinden lassen und deren Ammoniakverbindung man der Verbrennung unterwirft. Bei Körpern wie Talgsäure, Oelsäure und ähnlichen bleibt stets eine Unsicherheit in der Wasserstoffbestimmung; man muss hier diejenige Anzahl der Atome wählen, welche am genauesten mit dem Minimum des erhaltenen Wasserstoffs am nächsten stimmt. Das sicherste Mittel, sich hier Gewissheit zu verschaffen, liegt in der Zerlegung des Körpers in mehrere neue, und in der Analyse der Producte, die daraus hervorgehen. Der Wasserstoffgehalt der Producte muss in einer bestimmten, nachweisbaren Beziehung zu dem Wasserstoffgehalt des Körpers stehen, aus denen sie hervorgegangen sind. Lässt sich diese Beziehung nicht nachweisen, so bleibt die Ungewissheit.

Bestimmung der Anzahl der Atome der Elemente in einer organischen Verbindung.

Die bis jetzt beschriebenen Verfahrungsweisen geben die Zusammensetzung der analysirten Materien in einem bekannten Gewicht derselben, über die Anzahl der Atome der Elemente der Verbindung liefern sie hingegen keinen Aufschluss. Ueber die relative Anzahl derselben kann man sich allerdings nicht täuschen, wenn es gelingt, den Körper in Producte von bekannter Zusammensetzung zu zerlegen; aber dies ist bis jetzt nur bei wenigen in Anwendung gebracht worden, und die Ausmittelung des Gewichtsverhältnisses, in welchem sich der Körper mit dem bekannten Atomgewicht eines andern verbindet, bleibt immer das wichtigste Hülfsmittel zur Erforschung der wahren Zusammensetzung und zur Controle der durch die Analyse gefundenen Zahlen.

Digitized by Google

Ist der Körper eine Säure, so bestimmt man ihr Atomgewicht durch die Analyse von einem ihrer Salze; am besten dient dazu ihre Verbindung mit Silber, Bleioxyd oder Baryt. Silbersalze sind, wenn sie sich darstellen lassen, allen anderen vorzuziehen; sie sind immer wasserfrei und hinterlassen nach dem Glühen reines metallisches Silber, aus welchem sich das Atomgewicht leicht berechnen lässt. Manche Silbersalze verpuffen beim Erhitzen; diese muss man durch Verwandlung des Silberoxyds in Chlorsilber analysiren. Man hat Befeuchtung des trocknen Salzes mit Terpenthinöl und Anzünden desselben empfohlen, um das Verpuffen zu verhindern; allein kleesaures, fumarsaures und andere Silbersalze verpuffen demungeachtet; es entspricht jedenfalls nur in sehr wenigen Fällen seinem Zweck.

Berzelius analysirt die Bleiverbindungen auf eine sehr bequeme und expeditive Weise. Er legt sie in ein Porcellanschälchen, erhitzt sie rasch nahe am Rande, wo sich die Verbindung meistens entzündet und fortglimmt, bis dass man zuletzt nichts darauf hat, als ein Gemenge von Bleioxyd mit Metall. Nachdem man sein Gewicht genommen, wird es mit Essigsäure befeuchtet, sodann mit Wasser, zu Ende mit Weingeist durch Decantiren ausgewaschen, und wieder getrocknet. Der Verlust ist Bleioxyd, die Gewichtszunahme des Schälchens metallisches Blei.

Bei der Darstellung der Verbindungen mit Bleioxyd hat man ganz besondere Rücksicht auf die Eigenschaft unlöslicher Bleisalze, sich mit sonst löslichen Salzen zu verbinden, welche in der Flüssigkeit enthalten seyn können und die mit niederfallen, zu nehmen.

Bildet eine Säure ein saures und ein neutrales, oder ein neutrales und basische Verbindungen, so geben die Analysen derselben neue Anhaltpunkte zur Feststellung des wahren Atomgewichts; doch Alles, was hierüber gesagt werden könnte, versteht sich bei der Bekanntschaft mit der allgemeinen chemischen Analyse von selbst.

Barytverbindungen eignen sich sehr gut; bei Körpern mit hohem Atomgewicht geben Kalksalze leicht zu bemerkbaren Irrthümern Veranlassung.

Die Verbrennung der Säure für sich und eines ihrer wasserfreien Salze entscheidet über ihren Wassergehalt und über die Quantität ihres Hydratwassers.

Bestimmung des Kristallwassers der Salze ist für die organische Analyse von Wichtigkeit; wo es nur immer geschehen kann, darf man sie nicht vernachlässigen.

Die Sättigungscapacität der organischen Basen bestimmt man mit Hülfe des Fig. 1 u. 2, Taf. II., beschriebenen Apparates. In den weiteren Theil legt man die organische Basis, leitet, nachdem ihr Gewicht im trocknen Zustande bekannt ist, bei *a* trocknes salzsaures Gas hinein. Sie verbinden sich leicht, schnell und unter Erwärmung damit; manche schmelzen hierbei, andere bleiben porös; jedenfalls bleibt der Verbindung eine gewisse Quantität Salzsäure, welche nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört; sie muss entfernt werden. Für diesen Zweck verfährt man ganz so, wie wenn man die Verbindung austrocknen wollte; der Apparat wird mit siedendem Wasser umgeben und so lange Luft hindurchströmen lassen, bis sich sein Gewicht nicht mehr ändert. Die Gewichtszunahme des Apparates ist die mit der Basis in Verbindung getretene Salzsäure.

Hält man es für nöthig, sich Gewissheit zu verschaffen, ob bei der Verbindung der Base mit der Säure nicht eine gewisse Portion Wasser

Digitized by Google

hinweggegangen ist, wodurch nach diesem Verfahren das Gewicht der Salzsäure zu klein ausfällt, so muss ein bekanntes Gewicht des Salzes in Wasser gelöst und die Salzsäure als Chlorsilber bestimmt werden. (S. Chlor, Bestimmung desselben.)

Manche organische Körper vereinigen sich, ohne gerade Säuren zu seyn, mit Bleioxyd; durch die Aufnahme desselben wird zuweilen eine gewisse Portion Wasser abgeschieden, was diese Substanzen durch Wärme allein nicht abgeben; jedenfalls erfährt man durch die Analyse dieser Verbindungen und der der reinen Substanz Alles, was man in Beziehung auf die Anzahl der Atome der Elemente erfahren will.

Andere Substanzen gehen weder mit Säuren noch mit Metalloxyden Verbindungen ein; sie vereinigen sich aber im kristallisirten Zustande mit Wasser, dessen Bestimmung alsdann mit äufserster Sorgfalt vorgenommen werden muss. Man berechnet daraus mit derselben Sicherheit das einfache, halbe, doppelte etc. Atomgewicht der Substanz; dies hängt natürlich von der Anzahl der Atome des Wassers ab, das die Substanz aufnimmt.

Beispiele. Zusammensetzung der Amygdalinsäure. — Bestimmung des Atomgewichts der Säure. — 1,089 amygdalinsaurer Baryt liefert, durch Schwefelsäure zersetzt, 0,234 schwefelsauren Baryt. Das Atomgewicht des schwefelsauren Baryts ist 1458,05, man erhält mithin das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts durch die Proportion:

$$0{,}234 : 1{,}089 = 1458{,}05 : x = 6783{,}37.$$

Controle. 1,002 Barytsalz liefern 0,182 kohlensauren Baryt. Daraus ergiebt sich das Atomgewicht des Salzes = 6790,00; im Mittel = 6786,68.

0,668 Grm. desselben Salzes liefern 1,068 Grm. Kohlensäure, mithin 158,88 pCt Kohlensäure; 0,7235 Grm. liefern 1,148 Kohlensäure, mithin 158,6 pCt. Kohlensäure. 100 Th. geben daher im Mittel 159,24 Kohlensäure.

0,668	Grm. geben ferner	0,302	Wasser
0,7235	- - -	0,326	-
1,3915		0,628	

Bei der Verbrennung des Barytsalzes mit Kupferoxyd ist kohlensaurer Baryt zurückgeblieben, dessen Kohlenstoff mit in Rechnung gebracht werden muss. Aus obiger Analyse ergiebt sich, dass 100 Th. amygdalinsaurer Baryt nach dem Glühen hinterlassen: 18,17 kohlensauren Baryt. Diese enthalten 4,0718 Kohlensäure, im Ganzen also 159,24 + 4,0718 = 163,3118 Kohlensäure.

Man berechnet nun die erhaltenen Resultate auf 100 Th. amygdalinsauren Baryt; was an 100 fehlt, ist Sauerstoff. Aus den obigen Resultaten ergiebt sich, dass 100 Th. Barytsalz enthalten:

Kohlenstoff	45,157
Wasserstoff	5,014
Baryt	14,098
Sauerstoff	35,731
	100,000

Um nun die Constitution der Säure, und damit die Anzahl der Atome ihrer Elemente, zu finden, berechnet man, wie viel Kohlenstoff,

Digitized by Google

Wasserstoff und Sauerstoff in der Summe der Atomzahlen aller Elemente, d. h. in dem ausgemittelten Atomgewicht, enthalten ist.

100 Th. amygdalinsaurer Baryt enthalten:

45,157	mithin	6786,68	3064,660	Kohlenstoff
5,014	-	6786,68	340,284	Wasserstoff
14,098	-	6786,68	956,706	Baryt
35,731	-	6786,68	2424,948	Sauerstoff
			6786,598	

3064,660 ist die Summe der Atome des Kohlenstoffs in einem Atomgewicht des Salzes; wird sie mit dem Gewicht von 1 At. Kohlenstoff dividirt, so erhält man die Anzahl der Atome Kohlenstoff =

$\frac{3064,66}{76,437}$ . . . . . = 40,09 At. Kohlenstoff,

$\frac{340,284}{6,2398}$ Gewicht v. 1 At. Wasserstoff . . . . . = 54 At. Wasserstoff,

$\frac{956,706}{956,88}$ Gewicht v. 1 At. Baryt . . . . . = 1 At. Baryt,

$\frac{2424,948}{100}$ Gewicht v. 1 At. Sauerstoff . . . . . = 24 At. Sauerstoff;

die Formel für das Salz ist mithin: $C_{40} H_{54} O_{24}$, Ba O.

Die Vergleichung der procentigen Zusammensetzung, welche die Formel giebt, mit den Zahlen, welche durch die Analyse erhalten wurden, zeigt nun, wie weit das Resultat des Versuches sich der theoretischen Zusammensetzung nähert.

		auf 100 Th. berechnet.
40 At. Kohlenstoff	= 3057,480	45,28
54 At. Wasserstoff	= 336,949	4,99
1 At. Baryt	= 956,880	14,17
24 At. Sauerstoff	= 2400,000	35,56
Atomgewicht nach der Formel	= 6751,309	100,00

Der gewöhnliche Gang der Berechnung der Anzahl der Atome der Elemente in einer analysirten organischen Materie ist bei allen *ganz so*, wie in dem angeführten Beispiel auseinandergesetzt wurde; die Formel, zu der man gelangt, ist der nächste Ausdruck der durch den Versuch gefundenen Zahlen; die Richtigkeit derselben muss nun einer strengen Prüfung unterworfen werden.

Dem Anschein nach stimmt das gefundene Resultat mit dem theoretischen so nahe, als sich nur wünschen lässt, überein; dies ist, den Wasserstoff ausgenommen, bei allen anderen Elementen eine hinreichende Bürgschaft ihrer Richtigkeit; allein bei diesem, wenn man sich erinnert, was über die Bestimmung des Wasserstoffs früher gesagt ist, beweist diese vollkommene Uebereinstimmung, dass die Materie weniger Wasserstoff enthält, als die Formel angiebt.

Es ist erwähnt worden, dass bei Körpern von hohem Atomgewicht die Wasserstoffbestimmung einer Correction unterworfen werden muss; dies ist bei der erwähnten Analyse nicht geschehen.

Zieht man aber von dem in jeder Analyse erhaltenen Wasser 6 Milligrm., als der Substanz nicht angehörend, von 628 Wasser also 12 Milligrm., ab, so bleiben 0,616 Grm. Wasser, wonach sich für

Digitized by Google

100 Th. amygdalinsauren Baryt nur 4,91 Wasserstoff, also weniger, als die Formel giebt, berechnet. Nach der Formel $C_{40} H_{52} O_{24} BaO$ enthält dieses Salz 4,81 pCt. Wasserstoff, und dieser Gehalt stimmt mit dem corrigirten so nahe, als man bei Versuchen dieser Art nur erwarten kann.

Aus alle diesem kann mit genügender Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, dass die Amygdalinsäure nicht über 52 Atome Wasserstoff enthält, dass demnach das Atomgewicht des Salzes nur 6738,829 beträgt.

Was den Kohlenstoff betrifft, so müssen die Gränzen der Beobachtungsfehler aufgesucht und verglichen werden.

Es ist klar, dass in dieser Analyse die Fehler in der Beobachtung den Kohlenstoffgehalt vermindern. Wenn das Salz bei einem Atomgewicht von 6786,68 nur 39 At. Kohlenstoff enthielte, so würde seine Zusammensetzung durch die Formel $C_{39} H_{54} O_{25}, BaO$ ausgedrückt werden müssen. Diese Formel giebt für das Atomgewicht des Salzes die Zahl 6874,872, welche dem gefundenen noch näher steht, als das oben berechnete; aber darnach würden 100 Th. Salz nur 43,35 pCt. Kohlenstoff geben dürfen. Darnach entspricht ein Unterschied von 1¾ pCt. Kohlenstoff einem Atom Kohlenstoff in der theoretischen Zusammensetzung, und es ist leicht zu bemerken, dass das Maximum des Verlustes nicht über 0,87 pCt. Kohlenstoff, d. h. nicht über ½ At. Kohlenstoff, betragen darf, wenn das Resultat nicht zweifelhaft seyn soll.

Zieht man von dem Atomgewicht des Salzes das Gewicht von 1 At. Baryt ab, so erhält man das Atomgewicht der Säure 6738,829 — 956,88 = 5782,049, woraus sich ihre procentige Zusammensetzug berechnen lässt.

Bei der Berechnung und Controle der Analyse einer organischen Base wird das Atomgewicht durch die Quantität Säure bestimmt, mit welcher die Basis eine constante Verbindung bildet; sonst wird genau nach der beschriebenen Weise verfahren.

Die Anzahl der organischen Substanzen, welche mit keiner andern von bekanntem Atomgewicht Verbindungen eingehen, deren Zusammensetzung sich also nicht controliren lässt, ist aufserordentlich klein; bei diesen muss man sich begnügen, das Atomenverhältniss ihrer Bestandtheile aufzusuchen und in der einfachsten Form auszudrücken. Mannazucker gehört z. B. zu dieser Art von Körpern. 2,735 Grm. lieferten durch die Verbrennung 4,097 Grm. Kohlensäure und 1,770 Grm. Wasser. Dies giebt für die Zusammensetzung in 100 Theilen;

Kohlenstoff	39,7259
Wasserstoff	7,7210
Sauerstoff	52,5531
	100,0000

Wenn man das Atomgewicht des Mannits = 100 setzt, so würde $\frac{39,7259}{76,437}$ die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs, $\frac{7,7210}{6,2398}$ die Anzahl der Atome des Wasserstoffs und $\frac{52,5531}{100}$ die Anzahl der Atome des Sauerstoffs ausdrücken. Da aber das Atomgewicht unbekannt ist, so drücken die Quotienten lediglich das relative Verhältniss der Atome der Elemente des Mannits aus:

Digitized by

0,518 At. Kohlenstoff
1,238 At. Wasserstoff
0,525 At. Sauerstoff

Wenn man diese Verhältnisse näher ins Auge fasst, so sieht man sogleich, dass die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs in dem Mannit gleich seyn muss der Anzahl der Atome des Sauerstoffs; die Zahlen 0,518 und 0,525 weichen nur unbedeutend von einander ab. Man bemerkt ferner, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs, verglichen mit der Anzahl der Sauerstoffatome, gröfser ist, wie das Verhältniss, in welchem beide Wasser bilden. Wäre das Verhältniss wie im Wasser, so würden auf 52 At. Sauerstoff vorhanden seyn müssen 104 At. Wasserstoff; man hat aber 123,8, mithin sehr nahe $\frac{1}{6}$ mehr. Auf 1 At. Sauerstoff sind darin enthalten 2,36 At. Wasserstoff, oder, letzteren in der nächsten ganzen Zahl ausgedrückt, enthält der Mannit auf 3 At. Sauerstoff 7 At. Wasserstoff und 3 At. Kohlenstoff.

Durch die Analyse des kristallisirten Rohrzuckers wurde folgende procentige Zusammensetzung erhalten:

Kohlenstoff	42,301	$\frac{42,301}{76,437}$	= 0,553
Wasserstoff	6,454	$\frac{6,454}{6,2398}$	= 1,034
Sauerstoff	51,501	$\frac{51,501}{100}$	= 0,515
	100,000		

Man bemerkt hier, dass die Anzahl der Atome des Wasserstoffs genau doppelt so grofs ist, als die Anzahl der Atome des Sauerstoffs, dass mithin der Zucker beide Bestandtheile in dem Verhältniss wie im Wasser enthält. Die Anzahl der Sauerstoffatome verhält sich zur Anzahl der Kohlenstoffatome, wie 0,515 : 0,553, in ganzen Zahlen ausgedrückt wie 11 : 12. Nimmt man mithin an, der Zucker enthalte 11 At. Sauerstoff, so ist seine Formel: $C_{12} H_{22} O_{11}$.

Sehr viele organische Körper, deren Atomgewicht sich direct nicht bestimmen lässt, zerlegen sich, wenn sie unter gewissen Umständen mit anderen in Berührung gebracht, mit Säuren, Alkalien behandelt werden, in neue Producte, deren Zusammensetzung entweder schon bekannt ist oder doch leicht ausgemittelt werden kann. Diese Zersetzungsweisen geben sehr wichtige Anhaltpunkte zur Beurtheilung der Zusammensetzung und zur Controle der Analyse ab. Zucker zerlegt sich, mit Ferment in Berührung, in Kohlensäure und Weingeist, Oxamid in Ammoniak und Kleesäure. Es ist klar, dass, wenn man bei der Zersetzung des ersteren die Quantität Kohlensäure, und bei dem Oxamid die Menge der gebildeten Kleesäure kennt, wenn man sich überzeugt hat, dass bei dem einen sonst kein anderes Product als Weingeist, und bei dem andern nur Ammoniak hierbei gebildet wird: dass man hieraus schon die Zusammensetzung mit vollständiger Gewissheit erschliefsen kann.

Ein ganz wichtiges Mittel, um die Art der Zusammensetzung eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht einer Prüfung zu unterwerfen, ist das übermangansaure Kali. Dieses Salz, mit einer auflöslichen organischen Materie gelinde erwärmt, zersetzt sich in Manganhyperoxydhydrat, die Uebermangansäure giebt Sauerstoff an die organische Materie ab und es wird hierbei, wenn die organische Substanz im Ueber-

Digitized by Google

schuss vorhanden ist, nur in seltenen Fällen der Kohlenstoff derselben oxydirt. Durch die Oxydation des Wasserstoffs entstehen organische Säuren, und zwar stets nur in dem Verhältniss, als das Kali bedarf, um davon neutralisirt zu werden; die Flüssigkeit bleibt neutral. Die Säure, welche hierbei vorzugsweise gebildet wird, ist Kleesäure, in manchen Fällen Ameisensäure. Beide sind leicht bestimmbar; aus ihrer Quantität und aus der Menge des Manganhyperoxydhydrats lässt sich die Zusammensetzung beurtheilen. Z. B.: Wenn eine reine Zuckerauflösung mit diesem Salz erwärmt wird, so erhält man neutrales kleesaures Kali und Manganhyperoxyd, indem auf 1 At. Kleesäure (452,87) erhalten werden 2 At. Manganhyperoxyd (1091,78), woraus sich leicht berechnen lässt, dass der Zucker Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss wie im Wasser enthält.

Manche indifferente stickstoffhaltige Substanzen zerlegen sich mit Alkalien in Ammoniak und in eine Säure, deren Atomgewicht bestimmt werden kann. Dazu gehören z. B. Caffeïn, Asparagin, Amygdalin; man kann das Atomgewicht derselben leicht aus der Quantität der gebildeten Säure oder eines ihrer Salze von einem bekannten Gewicht der Materie ausmitteln. So z. B. werden durch Behandlung von 1,357 Grm. Amygdalin erhalten 1,592 amygdalinsaurer Baryt. Das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts ist 6738,829, es verhält sich daher

$1{,}592 : 6738{,}829 = 1357 : x = 5797$, dem Atomgewicht des Amygdalins.

Bei flüchtigen Körpern ist die Bestimmung des specifischen Gewichts seines Dampfes ein kostbares Mittel zur Controle der organischen Analyse. Das Verfahren, was hierbei angewendet wird, ist von Dumas angegeben, von diesem ausgezeichneten Chemiker zuerst in Ausübung gebracht und zu diesem Zweck angewendet worden. Die Beschreibung, welche Dumas von seiner Verfahrungsweise gegeben hat, umfasst alle Vorsichtsmafsregeln, welche ein genaues Resultat verbürgen. (*Traité de chimie par Dumas. Paris, Bechet jeune. T. V. p.* 45.)

Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe flüchtiger Materien, als Mittel zur Bestimmung der Anzahl der Atome ihrer Elemente.

Der Apparat, den man dazu benutzt, ist in hohem Grade einfach, und die ganze Operation mit Leichtigkeit und ohne grofsen Aufwand an Zeit oder Geschicklichkeit auszuführen. Die Aufgabe, welche man also zu lösen sucht, besteht in der Ausmittelung des Gewichts eines Dampfes von bekanntem Volum.

Zu diesem Zweck wird ein passendes Gefäfs, gefüllt mit trockner Luft von bekannter Temperatur und Luftdruck, gewogen; man bringt alsdann die Flüssigkeit oder den flüchtigen Körper hinein, von dessen Dampf das specifische Gewicht bestimmt werden soll; man erhitzt ihn darin etwa 30 — 40° über die Temperatur seines Siedpunktes so lange, bis er gänzlich in Dampf verwandelt ist, bestimmt die Temperatur desselben, verschliefst das Gefäfs hermetisch und nimmt aufs neue sein Gewicht. Man kennt nun das Gewicht des Gefäfses, mit Luft und mit Dampf gefüllt; nach der Reduction auf gleiche Temperaturen und Druck kann man das Gewicht beider berechnen, nachdem man vorher den Rauminhalt des Gefäfses, mithin das Volumen der Luft und des Dam-

Digitized by Google

pfes, ausgemittelt hat. Das specifische Gewicht des Dampfes erhält man, wenn man das Gewicht eines gewissen Volumens durch das Gewicht eines gleichen Volumens Luft, beide von gleicher Temperatur und Druck, dividirt.

Man verfährt auf folgende Weise: Man nimmt einen kleinen trocknen und reinen Glaskolben von 3 bis 500 Kubikcentimeter Inhalt, (Fig. 16, Taf. III.), verbindet seinen Hals mit der Luftpumpe und dem Apparat Fig. 5, Taf. II., pumpt die Luft aus und lässt durch Oeffnen des Hahns abwechselnd Luft wieder einströmen; man erreicht hierdurch den Zweck, die feuchte Luft in dem Innern des Kolbens durch Luft zu ersetzen, welche beim Durchstreichen durch die mit Chlorcalcium gefüllte Glasröhre getrocknet worden ist.

Man zieht nun den Kolben bei *a* in eine 6 — 8 Zoll lange, enge Röhre aus, giebt ihr eine Biegung bei *b*, schneidet die Spitze vermittelst einer scharfen Feile ab, und schmilzt in einer Spirituslampe den scharfen Rand derselben glatt. Das Glas des Kolbens darf sich bei dem Weichwerden nicht blättern oder schwärzen; es ist sonst schwierig oder unmöglich, die Spitze hernach schnell und leicht zuzuschmelzen. Man hat also eine Kugel oder einen Ballon mit einer ausgezogenen Spitze. Man wiegt nun den offnen ausgezogenen Ballon, und lässt ihn eine Zeitlang auf der Wage liegen, bis man sieht, dass sich durch Anziehung von Feuchtigkeit von der Oberfläche des Glases sein Gewicht nicht mehr ändert.

Man hat nun in dieses Gefäfs die Flüssigkeit oder den geschmolzenen festen Körper zu bringen. Zu diesem Zweck erwärmt man den Bauch des Ballons gelinde, treibt damit eine Portion Luft heraus, und lässt ihn wieder kalt werden, während die offne Spitze in die flüssige Substanz hineintaucht; die Stelle der ausgetriebenen Luft wird von der Flüssigkeit eingenommen. Durch Abkühlen der Kugel vermittelst aufgetröpfelten Aethers lässt sich dies jederzeit und schnell bewerkstelligen. Die Quantität der Flüssigkeit, die man eintreten lässt, richtet sich nach dem Volumen des Ballons; 5 Grm. kann man als das Minimum, und 10 Grm. als das Maximum betrachten. Wenn der Körper in dem Halse und der engen Röhre wieder fest wird, so muss dieser natürlich vorher erhitzt werden.

Der Ballon wird nun in ein Wasserbad, Chlorcalciumbad, Chlorzinkbad etc. gebracht, und dieses auf eine Temperatur erhitzt, welche jedenfalls 30 bis 40° höher seyn muss, als der Siedpunkt des flüchtigen Körpers. Das Bad kann natürlich auch schon vorher bis auf die gewünschte Temperatur erhitzt seyn; man hat nie ein Springen des Ballons zu befürchten. Ein sehr genaues Thermometer zeigt seine Temperatur an.

Der Kolben kann in dem Bade auf die mannichfaltigste Weise festgehalten werden. Fig. 17 zeigt eine solche Vorrichtung. Fig. 18 ist der Halter des Ballons.

Sobald die Temperatur des Bades einige Grade über den Siedpunkt des Körpers gestiegen ist, entwickelt sich aus der offenen Spitze ein Strom seines Dampfes; er nimmt nach und nach ab, und nach 15 — 20 Minuten wird eine Flamme, in die Nähe der offenen Spitze gebracht, nicht im mindesten mehr bewegt. Sieht man, dass sich an der offenen Spitze, so weit sie sich aufserhalb des Bades befindet, kleine Tropfen der Flüssigkeit verdichten, so müssen diese jetzt entfernt werden. Man nähert derselben eine glühende Kohle, worauf die Spitze sogleich davon

Digitized by Google

entleert wird; vermittelst eines Löthrohrs und einer in die Nähe gebrachten Spirituslampe wird nun die Spitze rasch erweicht; sie schmilzt leicht und vollkommen zu.

Das eiserne Gefäfs des Bades wird nun vom Feuer entfernt, man nimmt den zugeschmolzenen Kolben aus dem Bade heraus, wäscht und trocknet ihn vollkommen ab, und nimmt mit der erwähnten Vorsicht sein Gewicht.

Der Dampf der Substanz hat alle atmosphärische Luft bis auf eine kleine Quantität, die man bestimmen muss, ausgetrieben; das Volumen des Dampfes muss ebenfalls ausgemittelt werden.

Zu diesem Zweck taucht man die Spitze des Ballons der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht mit der Feile einen Einschnitt nahe am Halse, und bricht die Spitze ab. Der luftleere Raum, welcher nach der Verdichtung des Dampfes bei gewöhnlicher Temperatur entstanden ist, wird nun durch Quecksilber ausgefüllt; es bleibt hierbei meistens eine kleine Luftblase zurück; sehr oft füllt er sich gänzlich an. Das Volumen des Quecksilbers ist gleich dem Volumen des Dampfes in der hohen Temperatur, bei welcher der Kolben verschlossen wurde. Zur Bestimmung desselben leert man nun das Quecksilber in eine graduirte Röhre aus, und bemerkt sich die Anzahl der Kubikcentimeter, die das Quecksilber einnimmt. Man füllt nun das Gefäfs gänzlich mit Wasser an und misst das Volumen des Wassers; es beträgt meistens 1 bis 2 Kubikcentimeter mehr, als das Volumen des Quecksilbers. Indem man beide von einander abzieht, hat man das Volumen der zurückgebliebenen Luftblase.

Aus den erhaltenen Resultaten lässt sich nun das specifische Gewicht des Dampfes berechnen. Das folgende Beispiel wird diese Rechnungen versinnlichen.

Beispiel. Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlensäure-Aethers. Siedpunkt 125,5° C. Der Ballon wog mit trockner Luft gefüllt 47,770 Grm., die Temperatur der Luft war 18°,6, der Barometerstand 331‴,8. Nach Beendigung des Versuches fasste die Kugel, mit Wasser ausgemessen, 290 Kubikcentimeter, = dem Volumen der darin enthaltenen Luft. 290 Kubikcentimeter Luft bei 18°,6 und 331‴,8 B. geben bei 0° und 336‴ B. 267,7 Kubikcentimeter. Da nun 1000 Kubikcentimeter Luft bei 0° und 336‴ B. 1,299075 Grm. wiegen, so ist das Gewicht der 267,7 Kubikcentimeter Luft = 0,34776 Grm. Zieht man von dem Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons das Gewicht der Luft ab, 47,770 — 0,34776, so bleiben für das Gewicht der leeren Kugel 47,42224 Grm. Die Kugel wurde in einem Chlorzinkbade erhitzt, die Oeffnung bei 150° C. und 331‴,8 B. zugeschmolzen; ihr Gewicht betrug 48,431 Grm. Das in die Kugel eingetretene Quecksilber betrug 289,5 Kubikcentimeter (Temperatur des Quecksilbers: 18°,6 C; Barometerstand: 332‴). Zieht man das Gewicht der leeren Kugel von der mit Dampf erfüllten ab, so bleiben für das Gewicht des Aetherdampfs 1,00876 Grm. Nimmt man an, das Volumen habe bei 150° und 331‴,8 B. 289,5 Kubikcentimeter betragen, so nehmen diese bei 0° und 336‴ Druck 182,98 Kubikcentimeter ein. Dieses Volumen Aetherdampf wiegt nun 1,100876 Grm., 1000 Kubikcentimeter wiegen mithin 5,5129 Grm. Das specifische Gewicht des Kohlensäure-Aetherdampfs ist demnach $\frac{5,5129}{1,299075} = 4,243$.

Digitized by Google

Diese Bestimmung ist wohl hinreichend genau für die Controle der Analyse des Kohlensäure-Aethers, aber die Berechnung kann unter Umständen ein fehlerhaftes Resultat geben, wenn man nicht auf den Umstand Rücksicht nimmt, dass das durch das eingetretene Quecksilber gemessene Volumen des Dampfes weniger beträgt, als der Inhalt der Glaskugel; zieht man nämlich beide von einander ab, 290 — 289,5, so bleibt 0,5 Kubikcentimeter Luft, welche mit den 289,5 Kubikcentimetern die Kugel ausgefüllt hatte. Diese Luft ist aber mitgewogen worden; das wahre Gewicht des Dampfes erhält man mithin, wenn man von 1,00876, das Gewicht von 0,5 Kubikcentimeter Luft, auf 0° C. und 336‴ B. reducirt, nämlich 0,00062, abzieht; es ist mithin 1,008135 Grm.

Das Volumen des Quecksilbers, was in die Kugel eingetreten ist, drückt ebenfalls nicht genau das Volumen des Dampfes bei 150° aus; denn die 0,5 Kubikcentimeter von Luft dehnten sich bei 150° um 0,23 Kubikcentimeter aus; ihr Volumen betrug bei dieser Temperatur 0,73 Kubikcentimeter, das Volumen des Dampfes ist also um 0,23 Kubikcentimeter zu grofs angenommen; das wahre ist 289,5 — 0,23 = 289,27 Kubikcentimeter. Man sieht leicht ein, dass diese Correctionen das gefundene specifische Gewicht kaum merklich ändern. Beträgt aber der Luftrückstand über 2 Kubikcentimeter, so muss er auf die oben angegebene Weise in Rechnung genommen werden.

Das so eben beschriebene Verfahren zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes ist keiner absoluten Genauigkeit fähig; die Volumina, welche man misst und wiegt, sind zu klein, und wendet man grofse Kugeln an, so verliert der Apparat an seiner Einfachheit und Bequemlichkeit in seiner Handhabung; er verlangt alsdann grofse, vollkommen gearbeitete Waagen. Alles dieses ist für den Zweck, den man erreichen will, nicht nöthig; es reicht hin, wenn die beiden ersten Decimalstellen mit dem theoretisch berechneten specifischen Gewichte übereinstimmen; auf die Richtigkeit der dritten kann man unter keinerlei Umständen zählen. Es ist aus diesem Grunde überflüssig, die Ausdehnung des Glases und eine Correction des Quecksilberthermometers in Rechnung zu nehmen. Die unbedeutenden Aenderungen, welche diese Correctionen in dem gefundenen Resultate zu Wege bringen, wird man aus der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kampherdampfes von dem Erfinder der Methode entnehmen.

Ueberschuss des Gewichts des mit Luft und Kampherdampf gefüllten Ballons bei 13,5° und 0,742 Met. = 0,708 Grm. Temperatur des Dampfes = 244°. Volumen des Ballons = 295 Kubikcentimeter. Das Gewicht der in dem Ballon enthaltenen Luft betrug bei 0° und 0,760 Met. 0,3559 Grm. 0,708 + 0,3559 = 1,0639 Grm. ist also das Gewicht des Dampfes.

Nimmt man an, das Volumen des Dampfes habe bei 244° ebenfalls 295 Kubikcentimeter betragen, und nimmt man auf die gröfsere Ausdehnung des Quecksilbers in der hohen Temperatur keine Rücksicht, so erhält man für das specifische Gewicht des Dampfes die Zahl 5,356.

244° des Quecksilberthermometers entsprachen aber nur 239° des Luftthermometers. Für jeden Grad des Luftthermometers dehnt sich ferner das Glas um $^1/_{35000}$ seines Volumens bei 0° C. aus. Das Volumen des Dampfes bei 239° und 0,742 Druck ist demnach:

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ Kubikcentimeter.}$$

Digitized by Google

Auf 0° C. und 0,760 Met. reducirt, beträgt sein Volumen 153,5 Kubikcentimeter, woraus sich das specifische Gewicht des Dampfes zu 5,337 berechnet. Die Unterschiede zweier Versuche sind aber unter allen Umständen gröfser, als der Unterschied des corrigirten specifischen Gewichts von dem nicht corrigirten, so dass man sich mithin diese Berechnungen ersparen kann.

Anwendung der Kenntniss des specifischen Gewichts eines Körpers von unbekanntem Atomgewicht als Controle der Analyse. Die Zusammensetzung des Kohlensäure-Aethers ist durch die gewöhnliche Verbrennung gefunden worden; die höchsten Zahlen für seine procentige Zusammensetzung ergeben: 51,3075 Kohlenstoff, 8,5802 Wasserstoff und 40,1121 Sauerstoff. Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_5 H_{10} O_3$ (s. Seite 393 u. 394).

Die specifischen Gewichte des Kohlenstoffdampfes, des Wasserstoff- und Sauerstoffgases verhalten sich nun zu einander wie ihre Atomgewichte; es ist klar, dass in 1 Vol. Kohlensäure-Aether die Volumina seiner Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff sich wiederfinden müssen in dem Verhältniss wie 5 : 10 : 3. Dieses Verhältniss kann doppelt oder nur ½ mal so grofs seyn. Dies hängt von der Condensation der Bestandtheile ab, allein es muss sich gleich bleiben.

Man sucht nun auf, wie viel Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in dem Gewicht von 1 Vol. Kohlensäure-Aether 4,243 enthalten ist.

100 Theile enthalten:

51,3075 Kohlenstoff,	also	4,243	2,1769
8,5802 Wasserstoff,	-	4,243	0,3645
40,1121 Sauerstoff,	-	4,243	1,7018

Die Zahl 2,1769 drückt aus die Summe der Volumina (der specif. Gewichte) Kohlenstoffdampf in einem Volum Aetherdampf; dividirt man sie mit dem Gewicht von 1 Vol. Kohlenstoffdampf, d. h. mit seinem specifischen Gewicht = 0,84297, so erhält man die Anzahl derselben, nämlich 2½.

Das specifische Gewicht des Wasserstoffgases ist 0,0688, mithin ist $\frac{0,3645}{0,0688} = 5$ die Anzahl der Volume Wasserstoff und $\frac{1,7018}{1,1026} = 1\frac{1}{2}$ die Anzahl der Volume des Sauerstoffgases.

Man sieht nun leicht, dass 2½ : 5 : 1½ sich verhält, wie 5 : 10 : 3, woraus hervorgeht, dass die Analyse richtig ist.

5 Vol. Kohlenstoffdampf	wiegen	5 × 0,84279	= 4,2139
10 - Wasserstoffgas	-	10 × 0,0688	= 0,6880
3 - Sauerstoffgas	-	3 × 1,1026	= 3,3078
		Die Summe derselben ist	= 8,2097

Die Zahl 8,2097 verhält sich zu dem gefundenen specifischen Gewichte 4,243 nahe wie 2 : 1, woraus hervorgeht, dass in einem Volumen Kohlensäure-Aetherdampf enthalten seyn muss: ½ Kohlenstoffdampf, ½ Wasserstoffgas und ½ Sauerstoffgas. Dies ist das Verhältniss 2½ : 5 : 1½, was oben gefunden wurde.

Das Gewicht eines Volumens Kohlensäure beträgt nun		1,52400
- - - -	Aetherdampf - -	2,58088
	Die Summe Beider ist	4,10488

Darnach enthält 1 Vol. Kohlensäure-Aether:

Digitized by Google

1 Vol. Aetherdampf
1 Vol. Kohlensäuregas } ohne Verdichtung.

Bei genauen Versuchen muss die Ausdehnung des Glases ebenfalls mit in Rechnung genommen werden. *J. L.*

Analyse, thermometrische. Unter diesem Namen begreifen wir ein Verfahren, welches Gay-Lussac erdacht hat, um die Zusammensetzung eines Gemenges von Salzen, die bei ihrer Auflösung in Wasser die Temperatur in sehr ungleichem Grade erniedrigen, auf eine schnelle und für praktische Zwecke hinreichend genaue Weise zu ermitteln. Er hat diese Methode, welche sich in so fern, als man dabei die Zusammensetzung einer Substanz ohne Zerlegung derselben findet, den unter den Artikeln: Acetometer, Acidimetrie, Alkalimeter und Alkoholometrie beschriebenen anreiht, zunächst nur auf Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium angewandt; allein, es ist klar, dass sie nicht nothwendig auf dieses allein beschränkt ist, sondern auf alle Salze ausgedehnt werden könnte, die bei Auflösung in Wasser eine so ungleiche Temperaturerniedrigung bewirken, als Chlorkalium und Chlornatrium.

Der Erfahrungssatz, von dem Gay-Lussac ausgeht, ist folgender: 50 Grm. Chlorkalium bewirken bei Lösung in 200 Grm. Wasser, welche in einem Glase von 185 Grm. Gewicht und 320 Grm. Wasser Raum-inhalt befindlich sind, eine Temperaturerniedrigung von 11°,4 C. — Die nämliche Quantität Chlornatrium erregt unter denselben Umständen nur eine Erniedrigung von 1°,9 C.

Hienach lässt sich nun die Temperaturerniedrigung, die ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium bei Lösung in der angegebenen Menge Wasser bewirkt, mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit auf folgende Weise berechnen. Es sey die Menge des Chlorkaliums in 50 Gewichtstheilen des Gemisches $= x$, also die des Chlornatriums $= 50 - x$. Dann ist die Temperaturerniedrigung erzeugt durch x Theile Chlorkalium $= \frac{11{,}4\,xx}{50}$; und die erzeugt durch $50 - x$ Gewichtstheile Chlornatrium $= \frac{1{,}9\,(50-x)}{50}$. Die beobachtete Temperaturerniedrigung, die mit t bezeichnet seyn mag, ist die Summe dieser beiden Grösen; folglich:

$$t = \frac{11{,}4 \cdot x}{50} + \frac{1{,}9\,(50-x)}{50}$$

Und hieraus ergiebt sich die Menge des Chlorkaliums x in 50 Theilen eines Gemisches:

$$x = 50\left\{\frac{t-1{,}9}{11{,}4-1{,}9}\right\} = \frac{50\,t-95}{9{,}5}$$

Um der Rechnung überhoben zu seyn, hat Gay-Lussac nach dieser Formel eine Tafel ausgearbeitet, die von Zehntel- zu Zehntelgrad für jede zwischen 1°,9 und 11°,4 C. beobachtete Temperaturdepression sogleich den Gehalt des Gemisches an Chlorkalium in Procenten angiebt.

Digitized by Google

Temperatur-Erniedrigung	Chlorkalium	Temperatur-Erniedrigung	Chlorkalium	Temperatur-Erniedrigung	Chlornatrium	Temperatur-Erniedrigung	Chlornatrium
1°,9 C.	0,00	4°,3 C.	25,26	6°,7 C.	50,57	9°,1 C.	75,79
2,0	1,05	4,4	26,31	6,8	51,58	9,2	76,84
2,1	2,10	4,5	27,37	6,9	52,63	9,3	77,89
2,2	3,16	4,6	28,42	7,0	53,68	9,4	78,95
2,3	4,21	4,7	29,47	7,1	54,74	9,5	80,00
2,4	5,26	4,8	30,53	7,2	55,79	9,6	81,05
2,5	6,31	4,9	31,58	7,3	56,84	9,7	82,10
2,6	7,37	5,0	32,63	7,4	57,89	9,8	83,16
2,7	8,42	5,1	33,68	7,5	58,95	9,9	84,21
2,8	9,47	5,2	34,74	7,6	60,00	10,0	85,26
2,9	10,53	5,3	35,79	7,7	61,05	10,1	86,31
3,0	11,58	5,4	36,84	7,8	62,10	10,2	87,37
3,1	12,63	5,5	37,89	7,9	63,16	10,3	88,42
3,2	13,68	5,6	38,95	8,0	64,21	10,4	89,47
3,3	14,74	5,7	40,00	8,1	65,26	10,5	90,53
3,4	15,79	5,8	41,05	8,2	66,31	10,6	91,58
3,5	16,84	5,9	42,10	8,3	67,37	10,7	92,63
3,6	17,89	6,0	43,16	8,4	68,42	10,8	93,68
3,7	18,95	6,1	44,21	8,5	69,47	10,9	94,74
3,8	20,00	6,2	45,26	8,6	70,53	11,0	95,79
3,9	21,05	6,3	46,31	8,7	71,58	11,1	96,84
4,0	22,10	6,4	47,37	8,8	72,63	11,2	97,89
4,1	23,16	6,5	48,42	8,9	73,68	11,3	98,95
4,2	24,21	6,6	49,47	9,0	74,74	11,4	100,00

Diese berechneten Werthe weichen, nach Gay-Lussac's Angabe, niemals über ein Hundertel von einander ab, doch ist wohl zu bemerken, dass sie nur gültig sind für die vorhin angeführten Umstände, d. h. nur für den Fall, dass man 50 Grm. des Gemisches in 200 Grm. Wasser, enthalten in einem Glasgefäfse von angegebenem Gewicht und Rauminhalt, auflöst. Selbst wenn man auch das Salzgemisch und das Wasser in der angegebenen Menge anwendete, das Glasgefäfs aber von anderer Gröfse und anderem Gewichte nähme, würde die Temperaturerniedrigung eine andere werden, als sie in der Tafel aufgeführt ist. Die Temperatur des Wassers, worin man das Gemisch auflöst, ist auch wohl nicht ohne Einfluss; Gay-Lussac nimmt sie immer = 20°,4 C.

Ueberhaupt wird zu dieser Untersuchung erfordert: 1) dass man ein sehr empfindliches Thermometer habe, woran noch Zehntel-Grade mit Leichtigkeit abzulesen sind; 2) dass man das Gemisch von beiden Chloriden sehr fein pulvere, damit es sich möglichst rasch in Wasser löse; 3) dass man das Glasgefäfs nur am Halse anfasse, damit die Wärme der Hand nicht auf die Temperatur des Wassers einwirke.

Das Verfahren ist dann folgendes. In einem Glaskolben von 185 Grm. Gewicht und 330 Grm. Wasser Rauminhalt wäge man 200 Grm. Wasser ab, setze das Thermometer hinein, und gebe dem Ganzen genau die Temperatur 20°,4 C. Hierauf schütte man 50 Grm. des wohl getrockneten und fein gepulverten Gemisches der Chloride hinein, schwenke das Gefäfs, am Halse gehalten, rasch herum und beobachte das Thermometer. Wenn das Gemisch gelöst ist und das Thermometer seinen tiefsten Punkt erreicht hat, ist die Beobachtung beendigt. Wäre das Thermometer bis auf 12°,8 gesunken, so würde die Temperaturerniedrigung

Digitized by Google

20°,4 — 12°,8 = 7°,6 nach obiger Tafel anzeigen, dass 60 pCt. Chlorkalium, also 40 pCt. Chlornatrium, im Gemenge enthalten wären.

Zur Anstellung des ganzen Versuchs sind kaum 10 Minuten erforderlich. Dies Verfahren ist besonders vortheilhaft bei der Fabrikation von Salpeter und von Alaun (*Annal. de chim. et de phys., T. XII.* 14. *u. T. XXXIX.* 356.).

Einleuchtend ist, dass man auf ähnliche Weise, wie bei der Gay-Lussac'schen Methode die Temperaturerniedrigung zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Gemisches benutzt werden, auch eine Temperaturerhöhung zu demselben Zweck anwenden könne, sobald das Gemisch von der Art ist, dass es sich beim Vermischen mit Wasser erwärmt. Dies ist z.B. der Fall, wenn Weingeist mit Wasser vermischt wird. Der Engländer William Black hat daher ganz kürzlich diese Eigenschaft als alkoholometrisches Mittel vorgeschlagen. Schwerlich dürfte indess diese Methode Vorzüge haben vor der hydrometrischen, zumal Black selbst gefunden, dass die Wärmeentwicklung, welche beim Vermischen mit Wasser stattfindet, zwar mit dem Alkoholgehalt wächst, aber nur bis zu einem gewissen Punkt, und dann wieder abnimmt, so dass absoluter Alkohol nicht die gröfste Erwärmung giebt. Wir glauben daher auch, der weitern Erwähnung dieser übrigens von ihrem Urheber noch nicht einmal gehörig ausgearbeiteten Methode überhoben seyn zu können. Sollte es geschehen, wie es nach Black's Aeufserung zuweilen in England der Fall zu seyn scheint, dass man einem Weingeist durch Zusatz von Zucker ein gröfseres specifisches Gewicht ertheilte, vielleicht um die Steuerbeamten zu hintergehen, so würde sich eine solche Verfälschung wohl leichter, als durch den Gebrauch des Thermometers, entdecken lassen (*Thomson Records of General Science, Dec.* 1836, *p.* 464.).

P.

Anatas (Octaëdrit. — *Titane anatase*). Ein zum pyramidalen oder viergliedrigen System gehöriges Mineral, welches in kleinen Kristallen sich vorfindet, die Quadratoctaëder sind, deren Randkanten Winkel von 136° 22′ und deren Seitenkanten Winkel von 97° 56′ haben. Häufig sind die Kristalle sehr verlängert, daher der Name des Minerals, von ἀνάτασις, Erhöhung. Es ist diamantglänzend, durchscheinend bis undurchsichtig, gelblichgrau, honiggelb, hyacinthroth, nelkenbraun und eisenschwarz gefärbt; seltener erscheint es von dunkelhimmelblauer oder indigblauer Farbe. Es ist deutlich spaltbar, parallel den Flächen des angeführten Octaëders, härter als Apatit, und hat ein specifisches Gewicht = 3,82. Der Bruch ist muschlich und das Pulver farblos. Vor dem Löthrohr ist es unschmelzbar. Nach der Analyse von Vauquelin *) ist es als mehr oder weniger reine Titansäure = TiO_2 zu betrachten. Der Anatas findet sich, in einzelnen Kristallen aufgewachsen, im Urgebirge; so, begleitet von Bergkristall, Epidot, Axinit, Adular u. s. w., zu *Oisans* im Dauphiné; in Thonschiefer in Norwegen; in Glimmerschiefer im Val Maggia in der Schweiz u. s. w. Der Anatas ist 1783 vom Grafen Bournon entdeckt.

Anatrum. Veralteter Name für Glasgalle (s. diese); auch wohl für Borax, Salpeter und Smalte. *P.*

Anatta ist, wie Achioti, Anotto, Attalo, Orenetto, Or-

*) *Annal. de chim., T. XLII. p.* 72.

Digitized by Google

notto, Rucu (Roucou), Uruku, Terra Orellana, eine jetzt, wenigstens in Deutschland, selten übliche Benennung für den Orlean (s. diesen). *P.*

Anbeizen oder Beizen (*Mordancer*). Ein bei mehren technischen Operationen, z. B. bei dem Färben, dem Holzvergolden, der Weifsblechfabrikation u. s. w. vorangehender Process, welcher die Ausführung des Hauptprocesses vermittelt.

In der Färbekunst heifst Anbeizen das Tränken der zu färbenden Stoffe (Wolle, Seide, Baumwolle, Leinen) mit der Beize (siehe diese), wodurch dieselben zur Aufnahme der Farbestoffe oder Pigmente geschickt gemacht werden. Es haben nämlich die Pigmente eine sehr ungleiche Verwandtschaft zu der thierischen und pflanzlichen Faser. Einige verbinden sich geradezu mit ihnen, andere dagegen, wenigstens dauererhaft, nur durch Vermittlung eines Hülfsstoffs. Jene werden, nach Bancroft's Vorschlag, substantive genannt, diese dagegen adjective. Zu jenen gehören, für die Wolle, unter anderen: Indigo, Orlean, Orseille, Persio und Krapp, zu diesen: Cochenille, der Farbestoff des Gelb-, Roth-, und Blauholzes, u. a. m. Zur Aufnahme der letzteren bedürfen die Faserstoffe der vorherigen Imprägnation mit einer Beize. Die Beizen sind sehr mannichfaltig, und ihre Wahl richtet sich sowohl nach dem Pigment und nach dem Stoff, auf welchem dasselbe befestigt werden soll, als auch nach dem Farbenton, welchen man erzielen will. Am häufigsten wird eine Alaunlösung, mit oder ohne Zusatz von Weinstein, angewandt, und daher heifst das Anbeizen auch wohl Alaunen. Baumwolle und Leinen, welche die Alaunlösung für sich nur sehr locker binden, werden, zur vermehrten Befestigung derselben, vorher mit einem Absud von Galläpfeln behandelt, oder gallirt und dann nass alaunt. Wird Siedhitze beim Anbeizen gebraucht, so nennt man es Ansieden. Das Weitere siehe unter Färben, Vergolden, Verzinnen. *P.*

Anchusasäure. Der rothe Farbstoff aus der Wurzel der falschen Alkanna (*Anchusa tinctoria*); zuerst von John dargestellt (dessen chem. Schr. IV. 84. und Pseudoalkannin genannt), genauer untersucht von Pelletier (*Journ. de Phys., T. LXXIX. p.* 278. und *Ann. de chim. et de phys., T. LI. p.* 182.). Nach Letzterem erhält man ihn, entweder indem man die Wurzel siedend mit absolutem Alkohol auszieht, die erhaltene Tinctur eintrocknet und den Rückstand mit Aether auszieht, oder wenn man die Wurzel geradezu mit Aether auszieht. In beiden Fällen hat man die ätherische Lösung einzutrocknen.

Eigenschaften (nach Pelletier). Dunkelroth, unkristallinisch, von harzigem Bruch, am Licht unveränderlich, bei 60° C. erweichend, in höherer Temperatur unverändert sublimirbar, dabei in violetten, einigermafsen dem Jod ähnlichen,, aufserordentlich stechenden Dämpfen aufsteigend, welche sich beim Erkalten zu sehr leichten Flocken verdichten. In noch stärkerer Hitze sich zersetzend.

Unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und noch leichter in Aether, auch in Terpenthinöl und fetten Oelen. Die schön carmoisinrothe alkoholische Lösung verändert am Licht ihre Farbe und wird, wenn concentrirt, durch Wasser gefällt. Die ätherische Lösung, ebenfalls schön roth, wird durch Kochen mit Wasser in Blau und Grün umgewandelt. Dieselbe Veränderung erleidet der Farbestoff durch Kochen für sich mit Wasser.

Digitized by Google

Chlorgas in seine alkoholische Lösung geleitet, zersetzt ihn; mit concentrirter Salpetersäure behandelt, wird er gleichfalls zersetzt, dabei viel Kleesäure und etwas bittere Substanz liefernd. Verdünnte Salpetersäure und Salzsäure sind ohne Wirkung. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn, nach John, mit amethystrother Farbe.

Die alkoholische Lösung wird gefällt von salzsaurem Zinn carmoisinroth, von Bleiessig schön blau, von Eisensalzen dunkelviolett, von Quecksilberchlorid fleischfarben, nicht gefällt dagegen (nach John) von Barytsalzen, Silbersalzen und von salpetersaurem Quecksilber.

Mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Strontian und Talkerde giebt der Farbestoff salzartige Verbindungen von blauer Farbe, die sich (besonders das Talkerdesalz) in Alkohol und Aether lösen, doch weniger, als in Wasser. Pelletier rechnet ihn daher zu den fetten Säuren.

Ihre Zusammensetzung ist, nach Pelletier:

	gefunden	berechnet	Atome
Kohlenstoff . . .	71,178	71,23	17
Wasserstoff . . .	6,826	6,84	20
Sauerstoff	21,996	21,91	4

P.

Andalusit (*Feldspath apyre; Andalusite*). Ein nach seinem Vorkommen in Andalusien benanntes Mineral, welches in Kristallen erscheint, die einer geraden rhombischen Säule von 91° 33′ entsprechen, folglich dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören. Es ist meist nur an den Kanten durchscheinend, schwach glasglänzend und fleisch- bis pfirsichblüthroth, seltener violblau gefärbt; härter als Quarz, und hat ein specif. Gewicht = 3,1 bis 3,2. Strich und Pulver sind farblos. Vor dem Löthrohr verhält es sich unschmelzbar. Nach Bucholz*) besteht es aus 36,5 Kieselerde, 60,5 Alaunerde und 4,0 Eisenoxyd, was genähert der Formel $3\,Al_2\,O_3 + 2\,Si\,O_3$ entspricht. — Der Andalusit findet sich nur im Urgebirge, namentlich im Granit zu Lisens in Tyrol, Banffshire in Schottland, auf Elba u. s. w.; im Gneifs zu Harzgau in der Oberpfalz, Iglau in Mähren, Schottland u. s. w.; im Glimmerschiefer zu Freiberg in Sachsen, Landeck in Schlesien, Dartmoor in Devonshire u. s. w. Der Andalusit kommt häufig auch von grauer Farbe vor, und hat dann eine weit geringere Härte. Mohs betrachtet diese Kristalle als Afterkristalle des Cyanits in der Form von Andalusit, was auch dadurch wahrscheinlich wird, dass er in diesem Zustande aus kleinen stänglichen Zusammensetzungsstücken zu bestehen scheint. Vom Cyanit (nach Arfvedson = $Si\,O_3 \,.\, 2\,Al_2\,O_3$) enthält er ungefähr 83 pCt.; die übrigen 17 pCt. sind einfach-kieselsaures Kali.

Andronia. So nannte Winterl, weiland Professor der Chemie und Botanik zu Pesth (gestorb. 24. Nov. 1809), einen von ihm vermeintlich in der Pottasche und der Holzkohle entdeckten elementaren Stoff, dem er, wie einem andern, Namens Thelyke, den er in den schwereren Marmorarten aufgefunden haben wollte, höchst wunderbare Eigenschaften beilegte, von dem indess die Untersuchungen Bucholz's (Gehlen's Journ. d. Phys. u. Chem. [1807], Bd. III. S. 336) und Vauquelin's (Gilbert's Annalen, Bd. XXXIII. S. 451) erwiesen

*) Schweigg. Journ., Bd. XXV. S. 113.

Digitized by Google

haben, dass er nichts Anderes war, als ein Gemenge von Kieselerde, Thonerde und Kalk.

Die angebliche Entdeckung jener Stoffe stand in genauer Verbindung mit einer eigenthümlichen chemischen Theorie, welche Winterl in verschiedenen Schriften (*Prolusiones ad chemiam saeculi decimi noni, Budae* 1800; *Accessiones novae ad prolusionem suam primam et secundam, Budae* 1803; Darstellung der vier Bestandtheile des anorganischen Reichs, aus dem Lateinischen übersetzt von Dr. Schuster, Jena 1804; System der dualistischen Chemie, dargestellt von Schuster, Berlin, 1807, 2 Bde.; — Gehlen's Journ. [1808], Bd. VI. S. 1 und 201.) auseinandergesetzt hat, welche zwar Nachdenken verräth, aber so viel Unbegründetes und Ungereimtes enthält, dass sie längst mit Recht in Vergessenheit gerathen ist, und heut zu Tage nur noch in so fern Erwähnung verdient, als sie einst viel Aufsehen erregt hat. Die zahlreichen Verhandlungen über diesen Gegenstand in den damaligen Zeitschriften, namentlich denen von Gilbert und Gehlen, sind unerfreuliche Denkmäler einer Zeit, welche, durch vorwaltenden Hang zu wilden Speculationen, eine ziemlich unfruchtbare für die Chemie in Deutschland genannt werden muss. *P.*

Aneignung (*Appropriatio*) nannten die älteren Chemiker den Fall, wo zwei Körper sich nur zu einem homogenen Ganzen vereinigen, wenn der eine von ihnen vorher mit einem dritten Körper verbunden worden ist. Die Ursache eines solchen Falles, zu denen z. B. die Löslichkeit der Thonerde in Wasser nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure gehören würde, nannten sie aneignende oder vermittelnde Verwandtschaft (*Affinitas approximans, appropriata* oder *adjuta; Affinité d'intermède*). *P.*

Anemon, Anemonin, Anemoneum, Anemonen- oder Pulsatillenkampher. Ein in dem Kraut, nicht in der Wurzel, der *Anemone Pulsatilla*, *pratensis* und *nemorosa* (*L.*) enthaltener scharfer Stoff, entdeckt schon 1779 von Heyer (Crell's chem. Journ., Bd. II. S. 102. u. dess. Neue Entdeck., Bd. IV. S. 42.), näher untersucht von Vauquelin und Robert (*Journ. de Pharm., Bd. VI. S.* 229., oder Trommsdorff's N. Journ., Bd. V. St. 1. S. 365.), und zuletzt von Schwarz (Geiger's Magaz., Bd. X. S. 188. u. Bd. XIX. S. 167), aber dessungeachtet noch in einigen wichtigen Beziehungen nicht genau bekannt.

Wenn das frische und zerstampfte Kraut jener Anemonenarten mit Wasser destillirt, von dem Destillat wieder ein Theil abgezogen, und das Rectificat an einen kühlen Ort gestellt wird, so scheiden sich aus dieser sehr beifsend schmeckenden Flüssigkeit zwei Substanzen aus, eine krystallinische und eine pulverförmige. Erstere ist das Anemon, letztere die Anemonsäure, welche sich, vermöge ihrer Unlöslichkeit in siedendem Alkohol, von dem ersteren trennen lässt.

Eigenschaften des Anemon. Weifs, in Blättchen und Nadeln krystallisirend, schwerer als Wasser, in gewöhnlicher Temperatur geruchlos, anfangs geschmacklos, hinterher aber anhaltendes Brennen erregend und die Zunge auf mehre Tage ganz unempfindlich machend. Wirkt giftig. Schmilzt leicht in der Wärme und verflüchtigt sich, unzersetzt und ohne Rückstand, in stechend riechenden, Augen und Nase heftig angreifenden Dämpfen. In Wasser und kaltem Weingeist wenig

Digitized by Google

öslich, leicht aber in heifsem Weingeist, und daraus beim Erkalten kristallisirend. Auch in Terpenthinöl löslich.

Wird das concentrirte wässerige Destillat des Anemonenkrauts mit Aether geschüttelt, und dieser, nach seiner Abscheidung, in gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten gelassen, so bleibt, nach Schwarz, ein Oel von überaus scharfem Geschmack und Geruch zurück, welches nicht sauer reagirt. An der Luft, für sich oder in Wasser gelöst, säuert es sich aber, und geht dabei in Anemon und Anemonsäure über. Die Beziehungen dieses Anemonöls zu den beiden letzten Stoffen sind aber noch nicht gehörig untersucht. Nach einigen Versuchen von Schwarz, worin dem Anemon, durch Behandlung mit Aether, Anemonöl entzogen wurde, während, wie es scheint, Anemonsäure zurückblieb, sieht es fast aus, wie wenn, was auch Schwarz's Meinung ist, das Anemon eine Verbindung von dem Oel und der Säure wäre. Die Mangelhaftigkeit der Untersuchung lässt kein bestimmtes Urtheil fassen.

Ein gleicher oder ähnlicher Stoff, wie das Anemonöl oder Anemon, scheint es zu seyn, vermöge welcher verschiedene Pflanzen, und zwar nur im frischen Zustande, bei der Destillation mit Wasser, wenn diese in gut verklebten Gefäfsen vorgenommen wird, ein sehr scharfes Destillat liefern, welches an der Luft seinen brennenden Geruch und Geschmack verliert. Solches ist, nach Braconnot (*Annal. de chim. et de phys., T. VI. p.* 134.) der Fall mit dem Splinte junger Zweige von *Clematis Vitalba, Viticella, erecta, orientalis* und besonders *Flammula*, weniger mit *C. integrifolia* und *florida*, ferner mit dem Kraut von *Ranunculus Flammula, Lingua* und *acris*, mit den Stängeln und Bulben von *R. bulbosus*, nicht aber mit *R. lanuginosus, auricomus, phylonotus, repens* und *Ficaria*. Auch *Arum maculatum, Scilla maritima, Polygonum Hydropiper*, verschiedene Species von Rhus liefern dergleichen Destillate. *P.*

Anemonsäure. Schon vor Heyer von Grofsmann bemerkt und neuerdings von Schwarz untersucht, ist, nach Letzterem, der Stoff, welcher sich neben Anemon (s. dies.) aus dem über Anemonkraut abgezogenen Wasser nach einigen Wochen als ein weifses Pulver ausscheidet und von dem Anemon durch Sieden mit Alkohol, worin er unlöslich ist, befreit werden kann. Nach den letzten Untersuchungen von Schwarz (Geiger's Magaz., Bd. XIX. S. 168.) ist der weifse pulverförmige Niederschlag aus dem Wasser von der *Anemone nemorosa*, nachdem er abfiltrirt, durch 24stündiges Liegen an der Luft von seinem heftigen Geruch und Geschmack (vermuthlich von beigemengtem Anemonöl herrührend) befreit, und nun zwischen Fliefspapier schwach gepresst worden, noch nicht reine Anemonsäure, sondern diese verbunden mit einer flüchtigen Säure, die vielleicht nichts als Essigsäure ist, die Schwarz aber für eigenthümlich hält und flüchtige Anemonsäure nennt. Von letzterer kann die nicht flüchtige Anemonsäure durch Auskochen mit Wasser oder durch gelindes Erwärmen befreit werden.

So dargestellt, hat die nicht flüchtige Anemonsäure, nach Schwarz, folgende Eigenschaften: Nicht weifs, sondern hellgelb, pulverförmig, leicht, geruch- und geschmacklos, sehr wenig in kaltem Wasser löslich, in kalter Lackmustinctur roth werdend, mit derselben gekocht aber sich wieder entfärbend und die Tinctur rothfärbend. Unlöslich in Alkohol

Digitized by Google

und Aether. In der Hitze nicht flüchtig, vielmehr sich zersetzend, viel Rückstand lassend, bei Zutritt der Luft verbrennend. Am meisten charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Alkalien. Kalilösung färbt die Säure dunkelorange und löst dabei einen Theil mit gelber Farbe, den Säuren mit gelblichweifser Farbe niederschlagen. Der ungelöste Rückstand enthält Kali. Aehnlich verhalten sich Natronlauge, Barytwasser, Kalkwasser, Ammoniakflüssigkeit, einfach und doppelt kohlensaures Kali.

Nach Schwarz bildet sich diese Anemonsäure aus dem Anemonwasser, welches eine Auflösung des Anemonöls in Wasser wäre, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, eben so wie die flüchtige Anemonsäure, deren Eigenthümlichkeit aber nicht erwiesen ist. Ueberhaupt macht die ganze Untersuchung über diese angeblichen Säuren und das Anemon eine gründliche Wiederholung und Prüfung sehr wünschenswerth. *P.*

Anfrischen s. Frischen.

Angelicabalsam. Das Weichharz aus der Wurzel von *Angelica Archangelica*; es wird erhalten, indem man diese mit absolutem Alkohol auszieht, den Auszug eindickt, den Extract mit Wasser auswäscht und darauf mit Aether behandelt. Dieser, abgedampft, giebt das Harz. Es ist schwarzbraun, syrupsdick; riecht stark und angenehm nach *Angelica*, schmeckt anfangs bitterlich, dann brennend gewürzhaft, im Halse kratzend. Löst sich leicht in Weingeist, Aether, Terpenthinöl, Mandelöl und in erwärmter Kalilauge, giebt mit Ammoniakflüssigkeit ein Liniment und löst sich in Vitriolöl, vermuthlich nicht unzersetzt. Dies Harz beträgt 6,02 pCt. der Wurzel, die, nach Buchholz und Brandes, aufserdem in 100 enthält: etwa 0,70 ätherisches Oel, 26,40 Extractivstoff, 31,75 Gummi, 5,40 Stärkmehl, 8,60 Holzfaser, 0,66 eigenthümlicher Stoff (?), 0,97 Eiweifsstoff und 17,50 Wasser, abgerechnet 2 Verlust (Trommsdorff, N. Journ., Bd. I. St. 2. S. 185). — Auch John hat die Wurzel zerlegt (Chem. Schrift., Bd. IV. S. 121). *P.*

Angusturin, Galipein, Cusparin. Ein noch fraglicher Stoff in der echten Angusturarinde, die von *Cusparia febrifuga* (Humb.) oder *Galipea officinalis* (Hancok) abstammt. Siehe Cusparin. Die unächte Angusturarinde, von *Brucea ferruginea* herstammend, enthält das Alkaloïd Brucin (s. dieses). *P.*

Anhydrit (*Anhydrite. — Chaux anhydro-sulfatée. — Anhydrous Gypsum*; — vormals auch Muriacit, Karstenit). Ein Mineral, welches, doch selten, in Kristallen auftritt, die einer rectangulären Säule entsprechen, und daher dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Systeme angehören; häufig hingegen findet es sich massig, und dann von blättrigem, strahligem, körnigem oder dichtem Gefüge. Es ist härter als Kalkspath und hat ein spec. Gewicht = 2,899. Der Bruch des Anhydrits mit blättrigem Gefüge ist regelmäfsig nach drei zu einander senkrechten Richtungen. Vor dem Löthrohr zerknistern kleine Stückchen des Minerals anfänglich, und schmelzen später bei starkem Feuer zu weifsem Email. Nach den Analysen von Klaproth *), Vau-

*) Beiträge, I. 307. IV. 224.

Digitized by Google

quelin, Stromeyer *) u. A. ist der Anhydrit wasserfreier schwefelsaurer Kalk = $CaO + SO_3$, daher auch sein Name von ἄνυδρος, wasserlos. Der Anhydrit findet sich stets nur in secundärem Gebirge, namentlich in Steinsalz und älterem Gypsgebirge; so zu Hall in Tyrol, Salzburg, Berchtesgaden, Lüneburg, Bex in der Schweiz, Sulz am Neckar, Osterode am Harz u. s. w. Zu Vulpino unfern Bergamo findet sich ein quarzhaltiger körniger Anhydrit, der Vulpinit (*Chaux anhydro-sulfatée quarzifère*). Im Salzthon des Steinsalzgebirges Wielitzka findet sich ein derber hellgrauer Anhydrit in darmförmig gewundenen Lagen, den man Gekrösstein genannt hat. Der spathige Anhydrit von Pesey soll vorzugsweise die Eigenschaft besitzen, durch Aufnahme von Wasser aus der Luft, und ohne dabei sein Gefüge einzubüfsen, sich in wasserhaltigen schwefelsauren Kalk umzuwandeln (s. Afterkristalle). Der Anhydrit lässt sich auch künstlich erzeugen durch Schmelzen von wasserhaltigem schwefelsauren Kalk im Porcellan-Ofenfeuer (Pogg. Ann., Bd. XI., 351.).

Anil, Anileira. Synonyme für Indigo (s. dies.).

Animalisation. Der noch sehr dunkle Process des thierischen Lebens, wodurch die genossenen Nahrungsmittel in Bestandtheile des thierischen Körpers umgewandelt werden. (S. Verdauung.) *P.*

Animeharz. Es giebt deren zweierlei: amerikanisches und orientalisches. Das erstere, welches, der gewöhnlichen, aber nicht ganz verbürgten Annahme nach, von der *Hymenaea Courbaril*, einem in Westindien und Brasilien wachsenden Baum, durch Einschnitte in die Zweige und den Stamm als Exsudation gewonnen, und deshalb auch Courbarilharz genannt wird, bildet im reinsten Zustande blassgelbe Stücke von glasigem Bruch und bestäubter Oberfläche, dem Weihrauch ähnlich, erweicht schon im Munde, schmeckt wie Mastix und riecht angenehm, besonders beim Erhitzen, daher es zum Räuchern, und jetzt nur dazu, benutzt wird. Es verbrennt mit lebhafter Flamme und hat ein specifisches Gewicht von 1,028 nach Brisson, von 1,0322 nach Paoli. Baumöl und Lavendelöl lösen es in der Wärme. Siedender Alkohol löst es gänzlich und die Lösung röthet Lackmus, obwohl das Harz dem siedenden Wasser nicht merklich Säure abtritt. Kalter Alkohol zerlegt es in zwei Harze. Das lösliche davon beträgt etwa 54,3 pCt. und hat im Allgemeinen die Eigenschaften des ganzen Anime. Das nicht oder schwer lösliche, welches sich beim Sieden mit Alkohol löst, beim Erkalten aber gröfstentheils wieder daraus niederschlägt, macht ungefähr 42,8 pCt. aus und trocknet an der Luft zu einer schwach riechenden, geschmacklosen Masse aus, die leichter als Wasser ist. Aufserdem enthält das Anime aber 2,4 pCt. ätherisches Oel, welches es beim Erhitzen für sich oder mit Wasser abgiebt. Eine braune Art des amerikanischen Anime hat nur ein specifisches Gewicht = 1,0781, erweicht nicht im Munde und löst sich gänzlich in Alkohol. Uebrigens gleicht es dem gelben Anime darin, dass es sich mit Vitriolöl gelb, gelbroth, und zuletzt dunkelroth färbt, auch von erhitzter Salpetersäure nicht zersetzt wird (?).

Das orientalische Anime, welches, nach Guibourt, gar nicht mehr, und das äthiopische, welches nur selten noch im Handel vor-

*) Schweigger's Journ., Bd. XIV. 375.

kommt, hat ein specifisches Gewicht von 1,0272 und scheint ein Gemenge von zwei Harzen, einem blassgelben, spröden, im Munde nicht erweichenden, und einem rothgelben, weniger harten. Es enthält kein schwerlösliches Harz und seine alkoholische Lösung röthet das Lackmus weniger. Wird selbst bei seiner Schmelzhitze nicht von Salpetersäure zersetzt. (Paoli in Trommsdorff's N. Journ., Bd. IX., St. 1. S. 40 und 61.) *P.*

Animin. Eins von vier Alkalien, welche Unverdorben im sogenannten Dippel'schen Oele, dem rectificirten Thieröl (siehe dieses), aufgefunden hat. *P.*

Anion. Ein von Faraday auf Veranlassung seiner neuen Ansichten über die Wirkungsweise der Volta'schen Säule gebildeter Ausdruck. Körper, welche direct von dem elektrischen Strom in ihre Elemente zerlegt werden, nennt er Elektrolyte (von ἠλεκτρον und λύω, ich löse,) und ihre Elemente Ionen. So ist Wasser ein Elektrolyt, und seine Ionen sind Sauerstoff und Wasserstoff. Dasjenige Ion, welches nach bisheriger Terminologie der elektro-negative Bestandtheil genannt werden würde, heifst Faraday Anion (ἄνιον, das Hinaufgehende), das andere heifst er Kation (κατιον, das Hinabgehende). Der Sauerstoff ist also das Anion des Wassers, der Wasserstoff das Kation desselben. Was die Veranlassung zu diesen Namen betrifft, siehe zunächst Anode. *P.*

Anisöl. Aetherisches Oel aus dem Samen von *Pimpinella Anisum L.*; gelblich, etwas dicklich, gewürzhaft riechend, milde, süfslich, angenehm gewürzhaft schmeckend, Lackmus nicht röthend. Mischt sich mit kaltem Alkohol von 0,806 specifischem Gewicht in jedem Verhältniss, löst sich bei 25° C. in 2,4 Th. Weingeist von 0,84 specif. Gew. Bei 15°,5 C. hat sein Dampf die Spannung = 1,5 Millimeter Quecksilber. Sein specifisches Gewicht beträgt nach

Saussure	bei 25° C. . . .	0,9875	
Martius	- - . . .	0,9853	(alt)
-	- - . . .	0,979	(frisch)
Tremlich	- 17°,5 C. . .	0,991	
Chardin	- 25° C. . . .	1,075	

Es besteht aus zwei Oelen, einem *Elaeopten* und einem *Stearopten*. Letzteres beträgt für gewöhnlich ungefähr ein Viertel vom Gewicht des Oels, und scheidet sich bei 10° C. und darunter in weifsen Kristallblättchen ab. Es giebt indess Anisöl, welches, nach Blanchet und Sell, unter allen Verhältnissen flüssig bleibt, und demnach nur sehr wenig Stearopten enthalten kann. Das Anisöl absorbirt, wie alle ätherischen Oele, Sauerstoff aus der Luft, nimmt dabei an Gewicht zu und wird dickflüssig, verliert aber merkwürdiger Weise dabei mit der Zeit die Fähigkeit, Kristalle (Stearopten) abzusetzen. Zuweilen scheint es diese Fähigkeit auch durch ganz unbekannte Umstände einzubüfsen (Brandes Arch., Bd. IX. S. 201.). Es absorbirt Ammoniakgas, 10 Maafs bei 25° C., auch Chlorwasserstoffgas unter Bräunung, aber ohne Bildung von festem Kampher. Giebt mit rauchender Salpetersäure vermischt, unter Aufschäumung und Entwicklung angenehm riechender Dämpfe, ein orangefarbenes, weiches, einigermafsen nach Anisöl riechendes Harz, auch

Digitized by Google

Oxalsäure oder, wie Grothufs angiebt, Benzoësäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es unter starker Erhitzung sogleich verdickt.

Nach Blanchet und Sell (Ann. der Pharm., Bd. VI. S. 283.) besteht das gewöhnliche, sehr viel Stearopten enthaltende, gelbgefärbte, durch Chlorcalcium entwässerte Anisöl in 100 aus: Kohlenstoff 81,35, Wasserstoff 8,55, Sauerstoff 10,10. *P.*

Anisstearopten (Aniskampher). Man erhält es, indem man das bis 0° C. erkaltete Anisöl mehrmals zwischen Fliefspapier auspresst. Um es indess ganz von dem flüssigen Theil (dem Elaeopten) des Oels zu befreien, muss man es wiederum in erwärmten 90procentigen Alkohol lösen und, nachdem es beim Erkalten aus diesem herauskristallisirt ist, abermals zwischen Fliefspapier trocknen und durch gelindes Schmelzen vom Weingeist befreien.

So erhalten, stellt es perlmutterglänzende Kristallblättchen dar, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 16° C., siedet bei 220° C., ohne sich zu zersetzen, ist flüchtiger, aber schwerlöslicher in Weingeist, als das Elaeopten, erleidet im starren Zustande keine Veränderung an der Luft, erfährt aber im flüssigen Zustande dieselbe Zersetzung, wie das ganze Anisöl (Blanchet und Sell).

Am blos durch Auspressen vom Elaeopten getrennten Stearopten fand Saussure folgende Eigenschaften auf: Weifs, körnig, hart wie Zucker, leicht zu pulvern. Specifisches Gewicht des starren bei 12° C. = 1,044, des geschmolzenen bei 25° C. = 0,9849, bei 50° C. = 0,9669, bei 94° C. = 0,9256 (das specif. Gew. des Wassers bei 12° C. = 1); Dampfspannung bei 15,5° C. = 1 Millimeter Quecksilber. Löst sich bei 10° C. in 4 Th., bei 15° C. in 0,6 Th. Alkohol von 0,806 specif. Gew. auf. Im starren Zustande bleibt es in Sauerstoff unverändert; in der Sonnenwärme geschmolzen und in einer dünnen Schicht mit diesem Gase stehen gelassen, absorbirt es aber das 156fache seines Volums von demselben, dabei das 26fache seines Volums an Kohlensäure bildend. Jetzt erstarrt es nicht mehr in der Kälte, und ist auflöslicher in Alkohol, als zuvor. — 1 Grm. Stearopten verschluckt bei 12° C. und 0,73 Met. Luftdruck 171 Kubikcentimeter Chlorwasserstoffgas, und bildet dann eine wasserhelle Flüssigkeit, welche aber nach einigen Stunden von selbst eine schönrothe Farbe annimmt, und nach einigen Tagen ein Drittel des absorbirten Gases wieder entweichen lässt. Wasser entfernt die rothe Farbe und verwandelt die Flüssigkeit in ein weifses, undurchsichtiges, dickes Gemisch. (*Ann. de chim. et de phys., T. XIII. p.* 280.)

Zusammensetzung des reinen Stearopten nach Blanchet und Sell (*Ann. der Pharm., VI.* 288.):

	Versuch	Rechnung	Atome
Kohlenstoff . .	81,21	81,39	5
Wasserstoff . .	8,12	7,96	6
Sauerstoff . . .	10,67	10,64	½

Dasselbe Resultat erhielt Dumas (*Ann. chim. phys., T. L. p.* 234.) bei einem nicht umkristallisirten Stearopten, erklärlich, weil das ganze Anisöl, also auch das Elaeopten, gleiche oder fast gleiche Zusammensetzung wie das Stearopten zu haben scheint. *P.*

Ankerit. Ein zum Dolomit gehörendes Mineral, bestehend aus gleichen Atomen kohlensauren Kalks und kohlensaurer Bittererde, welche

Digitized by Google

letztere zum Theil ersetzt ist durch kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul. S. Dolomit. Lässt sich, nach Berthier (Pogg. Ann. Bd. 14. S. 103.), mit kohlensaurem Natron zu einer krystallinischen Verbindung zusammenschmelzen. *P.*

Anlassen (*Recoquere. — Recuire, Recuit. — Tempering, Letting down*). Eine Operation, welche hauptsächlich mit dem Stahl vorgenommen wird und den Zweck hat, diesem von seiner Härte und Sprödo, welche er durch das Härten (*trempe, hardening*), d. h. durch rasches Versetzen aus der Glühhitze in niedere Temperatur mittelst Eintauchung in eine kalte Flüssigkeit, erhalten hat, so viel zu nehmen, als gerade für einen bestimmten Zweck erforderlich ist. Dies geschieht, indem man den gehärteten Stahl bis zu einer gewissen Temperatur wieder erhitzt und dann langsam erkalten lässt. Je mehr ein Stahl von seiner Härte behalten soll, desto niedriger muss die Temperatur des Anlassens seyn, und umgekehrt je mehr Härte man ihm nehmen will, desto höher hat man diese zu wählen. Die niedrigste Temperatur des Anlassens, bei welcher Schneidewerkzeuge noch eine feste und haltbare Schneide bekommen, ist 420 bis 430° F.; sie dient für chirurgische Instrumente. Die höchste, etwa 600 bis 610° F., ist für Werkzeuge erforderlich, die, wie z. B. Sägeblätter, weniger Härte als vielmehr Zähigkeit und Elasticität verlangen. Um die richtige Temperatur des Anlassens besser zu treffen und der Stahlmasse gleichmäfsig mitzutheilen, bedient man sich seit den letzten Decennien der Bäder von heifsem Oel oder einer geschmolzenen Legirung von Blei und Zinn in verschiedenen Verhältnissen. Gewöhnlich beurtheilt man den richtigen Grad des Anlassens aus den Farben, mit welchen der Stahl beim Erhitzen anläuft; allein obwohl diese in geübter Hand ganz sichere Anzeigen der erlangten Temperatur abgeben, sind sie doch keine nothwendigen Begleiter des Anlassens. (S. Anlaufen und Stahl.)

Das Anlassen wird auch bei anderen Metallen, z. B. Kupfer, Silber, Gold, angewandt, welche durch Hämmern oder Walzen gestreckt werden sollen und dabei einen bedeutenden Grad von Härte und Sprödigkeit erlangen, so dass sie ohne wiederholtes Anlassen bald aufhören würden, streckbar zu seyn, und Risse bekämen. Hier besteht das Anlassen in einem Ausglühen oder Erhitzen bis zur Kirschrothgluth, und es kann ihm rasches Abkühlen, durch Eintauchen in kaltes Wasser, folgen, da dies bei genannten Metallen keine Härtung bewirkt. Selbst das Eisen verlangt beim Strecken ein mehrmaliges Ausglühen.

Das Abkühlen des Glases in den Kühlöfen der Glashütten ist ein dem Anlassen des Stahls ganz analoger Process (daher auch er im Französischen *Recuire* heifst), und unterscheidet sich von diesem nur dadurch, dass die Erhitzung, mittelst welcher man dem Glase die durch das Ausblasen und den schnellen Temperaturwechsel dabei erlangte innere Spannung seiner Theilchen wieder nimmt, gröfser ist und länger dauert. S. Glas. *P.*

Anlaufen nennt man, wenn ein Metall auf seiner vollkommen blanken Oberfläche sich mit einem dünnen Ueberzuge bekleidet, also vom Metallglanz verliert. Besonders gebraucht man dies Wort, wenn der Ueberzug farbiger Natur ist, wie beim Stahl, dessen Farben daher auch Anlauffarben genannt werden.

Digitized by Google

Wenn man blanken Stahl an der Luft allmälig immer stärker erhitzt, so wird er folgweise blassgelb bei 430° F., strohfarben bei 450°, goldgelb bei 470°, braun bei 490°, purpurfleckig bei 510°, gleichförmig purpurfarben bei 530°, hellblau bei 550°, gesättigt blau bei 560°, dunkelblau fast schwarz bei 600° F. Da diese Farben also bei einer bestimmten Temperatur entstehen, so dienen sie dazu, den richtigen Grad des Anlassens aufzufinden. Blassgelb lässt man Lancetten an; strohfarben beste Rasirmesser, chirurgische Instrumente; goldgelb Rasirmesser von geringerer Güte, Federmesser; braun kleine Scheeren und Meifsel; purpurfleckig Taschenmesser, Aexte; purpurfarben Tischmesser und gröfsere Scheeren; hellblau Klingen und Uhrfedern; vollblau feine Sägeblätter; schwarzblau gröfsere Stich- und Handsägen.

Indess sind diese Anlauffarben keine nothwendigen Begleiter des Anlassens. Wenn man das Erhitzen des Stahls im luftleeren Raume, in Wasserstoffgas oder in einem durch vorheriges Sieden von aller Luft befreiten Baumöl vornimmt, so erfolgt das Anlassen ohne Farbenbildung. Die Anlauffarben des Stahls entspringen demnach nur aus einer oberflächlichen Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, was auch daraus hervorgeht, dass bereits angelaufener Stahl beim Erhitzen in Wasserstoffgas seine Farbe wieder verliert. Die mannichfaltigen Farbennüançen, welche der Stahl beim Erhitzen an der Luft annimmt, werden nicht, wie man wohl ehemals glaubte, durch eben so viele besonders gefärbte Oxyde erzeugt, sondern sind von gleicher Natur mit den Farben der abschilfernden Fenstergläser, der Seifenblasen u. s. w., hervorgerufen durch eine Interferenz des Lichtes, wozu die dünne und halbdurchsichtige Oxydschicht, je nach ihrer Dicke, die mit der Temperatur zunimmt, die geeigneten Umstände darbietet. S. Licht-Interferenz.

Beim Silber ist das Anlaufen Folge einer oberflächlichen Schwefelung.

P.

Anode. Nach den Ansichten, zu welchen Faraday durch seine neueren Untersuchungen über die Wirkungsweise der Volta'schen Säule gelangt ist, liegt die die chemische Zersetzung bedingende Kraft nicht an den Polen der Säule, sondern in dem zersetzt werdenden Körper selbst, und die Begränzungsflächen, zu welchen, nach der gewöhnlichen Terminologie, der elektrische Strom hinein- und hinaustritt, sind die wichtigsten Orte der Action. Um diese Begränzungsflächen zu bezeichnen, denkt er sich den elektrischen Strom von Osten nach Westen oder mit der Sonne gehend, und nennt dann die östliche Fläche des zersetzt werdenden Körpers, zu welcher der Strom eintritt, die Anode (ἀνα, aufwärts, ὁδος, Weg; der Weg vom Sonnenaufgang), die westliche Fläche, zu welcher der Strom austritt, dagegen Kathode (κατα, niederwärts, und ὁδος; der Weg zum Sonnenuntergang). Die Anode ist das negative Ende des zersetzt werdenden Körpers, das, wo sich Sauerstoff, Chlor, Säuren u. s. w. entwickeln; die Kathode dagegen ist das positive Ende, wo Wasserstoff, Metalle, Alkalien u. s. w. ausgeschieden werden. Bei der gewöhnlichen Einrichtung der Volta'schen Säulen stehen Anode und Kathode des Körpers, welchen man zersetzen will, mit den Polen, d. h. mit den metallenen Enden der Säule, in unmittelbarer Berührung; sie brauchen dies aber nicht nothwendig, sondern können durch einen andern Körper, z. B. durch Wasser, davon getrennt seyn. Die Körper, welche den zu zersetzenden berühren, nennt Fa-

Digitized by Google

raday im Allgemeinen Elektrode (ἤλεκτρον und ὁδός), mögen sie nun mit den Polen der Säulen zusammenfallen oder nicht. Weiteres hierüber unter Elektricität, Volta'sche. *P.*

Anorthit (Christianit). Ein Mineral, welches G. Rose zuerst als eigenthümliche Gattung erkannte *). Es erscheint in kleinen wasserhellen oder weifsen glasglänzenden Kristallen, die einer rhomboïdischen Säule mit schief angesetzten Endflächen entsprechen, und dem tetartoprismatischen oder ein- und eingliedrigen Systeme angehören, dann aber auch in kristallinisch-körnigen Massen. Es hat die Härte des Feldspaths und ein specifisches Gewicht = 2,65 bis 2,76. Ist deutlich spaltbar, parallel zweier der Seitenflächen, also in nicht rechtwinklichen Richtungen wie der Feldspath, daher sein Name von ἄνορθος, nicht rechtwinklich. Vor dem Löthrohr schmilzt es schwierig zu blasigem Email. Nach G. Rose besteht das Mineral aus 44,49 Kieselerde, 34,46 Alaunerde, 15,68 Kalkerde, 5,26 Magnesia und etwas Eisenoxydul. In einer späteren Analyse führt G. Rose noch 2 pCt. Kali an, die ihm bei der ersten entgangen waren. Der Anorthit findet sich in den Höhlungen von losen Dolomitblöcken am Monte Somma.

Anotto s. Anatta.

Anquicken s. Amalgamation.

Anschiefsen s. Kristallisation.

Ansieden. So viel wie Anbeizen (s. dieses). Heifst auch das Zusammenschmelzen des Silbers mit Blei, um es auf der Kupelle abzutreiben. *P.*

Antalogen. Von Schweigger vorgeschlagener, aber nicht aufgenommener Name für das Jod, gebildet nach der Eigenschaft dieses, gegen Chlor (Halogen) positiv zu seyn. *P.*

Anthiarin. Name für den eigentlichen, aber noch nicht isolirt dargestellten Giftstoff des *Upas-Anthiar*. S. Upas. *P.*

Anthokyan, Blumenblau, s. Blau.

Anthophyllit (Strahliger Anthophyllit. — *Anthophyllite, Diallage métalloïde*). Ein nur in kristallinischen Massen von blätterigem oder strahligem Gefüge vorkommendes Mineral. Es ist meist nur durchscheinend, glas-perlmutterglänzend und von gelblichgrauer bis nelkenbrauner Farbe; daher sein Name, von *Anthophyllum*, Gewürznelke. Es findet sich bei Kongsberg und Modum in Norwegen, in Grönland, Altenthal in Tyrol, Regen in Baiern u. s. w. Es hat ein specifisches Gewicht = 3,129, und ist härter als Apatit. Pulver und Strich sind weifs. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur in sehr heftigem Feuer. Nach der Analyse von Vopelius (Pogg. Ann., Bd. XXIII. S. 355.) besteht der Anthophyllit (der von Kongsberg) aus: 56,74 Kieselerde, 13,94 Eisenoxydul, 24,35 Talkerde, 2,38 Manganoxydul und 1,67 Wasser, entsprechend der Formel: $SiO.FeO + 2SiO_3.3MgO$. Die Formel ist dieselbe, welche von Bonsdorff für die weifse Hornblende oder den Tremolit von Gülsjö aufgestellt hat, nur dass darin das Eisen-

*) Gilb. Annal., Bd. LXXIII. S. 197.

oxydul durch Kalk ersetzt ist *). Der Anthophyllit ist also nichts als Hornblende, und verhält sich zu dieser, wie der Hypersthen zu den gewöhnlichen Abänderungen des Augits. Damit stimmen auch die kristallographischen Eigenschaften des Anthophyllits.

Anthoxanthin, Blumengelb, s. Gelb.

Anthracit (Glanzkohle, Kohlenblende. — *Anthracite. — Blind-Coal*). Ein Mineral, das nur massig und mit derbem Gefüge, seltener mit schaliger oder stenglicher Absonderung sich findet. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,4 bis 1,8, ist eisenschwarz bis graulichschwarz von Farbe, fast metallisch-glänzend, undurchsichtig, spröde und von muscheligem Bruche. An der Luft erhitzt, verbrennt es langsam, ohne Flamme und Rauch, und hinterlässt nur wenige weifsliche Asche, die vorzüglich aus Kieselerde, wenig Alaunerde und etwas Eisenoxyd besteht. Seine Bestandtheile sind daher hauptsächlich Kohlenstoff, weshalb es auch von vielen Mineralogen den Steinkohlen beigezählt wird. Der Anthracit findet sich vorzüglich auf Gängen und Klüften im Uebergangsgebirge; so im Alaunfels zu Wetzelstein bei Saalfeld, in der Grauwacke zu Fischnitz bei Gera u. s. w. Seltener findet er sich im Granit, wie zu Andreasberg am Harz, oder im Porphyr, wie zu Schönfeld, bei Frauenstein u. s. w. Da, wo der Anthracit in ausgedehnten Massen vorkommt, benutzt man ihn als Brennmaterial; er verlangt aber eine hohe Hitze. Die vorgebliche Schmelzbarkeit dieses Minerals (Vanuxem *in* Schweigg. Journ., Bd. XI. S. 87.) beruht auf Irrthum.

Anthracolith (Anthraconit) ist ein blätteriger oder dichter, durch Kohle schwarz gefärbter Kalkstein, der sich zu Andreasberg am Harze, Christiania in Norwegen, Andrarum in Schonen u. s. w. vorfindet.

Anthrakometer (Kohlensäuremesser). Ein Instrument, um die in der atmosphärischen Luft oder sonst einem Gase enthaltene Kohlensäure dem Volumen nach zu bestimmen. Das ursprünglich unter diesem Namen von A. v. Humboldt beschriebene Instrument (Gilb. Ann., Bd. III. S. 77.), bestehend aus einer getheilten und unten gekrümmten Glasröhre mit daran sitzender Kugel, worin die Absorption der Kohlensäure durch Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser bewerkstelligt wurde, ist gegenwärtig durch diejenigen Apparate verdrängt, welche man in den Artikeln: Analyse, Eudiometrie beschrieben findet.

P.

Anthrazothionsäure. Veralteter Name für die Schwefelblausäure oder Schwefelcyanwasserstoffsäure. *P.*

Antimiasmatisch, was Miasmen zerstört. Siehe Desinfection. *P.*

Antimon (Spiefsglanz, Spiefsglas, Spiefsglanzkönig. *Stibium; Regulus antimonii*).

Zeichen: Sb. — Atomgewicht: 806,452.

Zusammensetzung der wichtigsten Antimonverbindungen:

	Formel	Atomgewicht	Metall	Metalloid
Antimonbromür	$Sb_2 Br_6$	4547,82	35,47	64,53
Antimonchlorid	$Sb_2 Cl_8$	3383,51	47,67	52,33

*) L. Gmelin fand auch 2 pCt. Kalk im Anthophyllit (Leonh. Handb. d. Orykt.).

Digitized by Google

	Formel	Atomgewicht	Metall	Metalloid
Antimonchlorür	$Sb_2 Cl_6$	2940,86	54,84	45,16
Antimonjodür	$Sb_2 J_6$	6351,40	25,39	74,61
Antimonige Säure . . .	$Sb_2 O_4$	2012,90	80,13	19,87
Antimonoxyd	$Sb_2 O_3$	1912,90	84,32	15,68
Antimonperchlorid . .	$Sb_2 Cl_{10}$	3826,16	42,16	57,84
Antimonpersulfid	$Sb_2 S_5$	2618,73	61,59	38,41
Antimonsäure	$Sb_2 O_5$	2112,90	76,34	23,66
Antimonsulfid	$Sb_2 S_4$	2417,56	66,72	33,28
Antimonsulfür	$Sb_2 S_3$	2216,40	72,77	27,23

Das Antimon wurde im 15ten Jahrhundert bekannt; seine Darstellung, so wie die vieler seiner Verbindungen, beschrieb zuerst Basilius Valentinus; es findet sich in der Natur ziemlich häufig, zuweilen gediegen, meistens aber durch Schwefel vererzt.

Die üblichste Methode der Darstellung dieses Metalls ist die Reduction des Schwefelantimons durch metallisches Eisen. Diese Operation wird gewöhnlich in Tiegeln vorgenommen; entweder werden beide Materien zusammengemischt, oder das Eisen wird zuerst bis zum Rothglühen gebracht und das Schwefelantimon dann hineingeschüttet. Die wohlgeflossene Masse wird ausgegossen, die Schlacke von Schwefeleisen von dem Metall getrennt und dieses umgeschmolzen, wobei sich noch etwas Schwefeleisen auf der Oberfläche abscheidet.

Das Eisen entzieht dem Schwefelantimon den Schwefel schon bei gewöhnlicher Rothglühhitze. Zur Abscheidung des Schwefeleisens von dem Metall ist, weil das specifische Gewicht beider nur wenig verschieden ist, die Vorsicht nöthig, dass man zu Ende der Operation Weifsglühhitze giebt; es ist ferner unerlässlich, dass man genau das Verhältniss Eisen anwendet, welches zur Bildung des ersten Schwefeleisens FeS erforderlich ist. Dies beträgt auf 100 Th. Schwefelantimon 42 Th. Eisen; nimmt man mehr, so entsteht eine Legirung von beiden Metallen, welche sich theils mit der Schlacke, theils mit dem Regulus mengt. Je feiner das Eisen vertheilt ist, desto schneller geht die Reduction von statten und desto weniger Schwefelantimon verflüchtigt sich vor der Reduction (Berthier). Eine Verflüchtigung von Antimon ist bei diesem Verfahren unvermeidlich; meistens erhält man nur 50 — 55 pCt. Metall, und man verliert mithin 17 — 22 pCt. Man hat zu beachten, dass nur gefrischtes Eisen zu dieser Operation tauglich ist; das Roheisen verbindet sich nur sehr schwierig mit Schwefel, und bei seiner Anwendung bleiben Schlacke und Regulus gemengt mit einander.

Wenn man bei der Reduction Materien zusetzt, die sich mit dem Schwefeleisen zu verbinden vermögen und es specifisch leichter und schmelzbarer machen, so erhöht sich die Ausbeute an Metall, und es wird die Zeit der Reduction, und mithin der Aufwand an Brennmaterial, vermindert. Ganz vorzüglich eignen sich hierzu die alkalischen Schwefelmetalle oder die Gemenge ihrer schwefelsauren Salze mit Kohle; Schwefelnatrium z. B. bildet mit Schwefeleisen eine in der Rothglühhitze leicht schmelzbare Verbindung, und wenn man eine Mischung von schwefelsaurem Natron, Kohle, Schwefelantimon und metallischem Eisen zusammenschmilzt, so geht die Reduction in einem gut ziehenden Windofen rasch und bei Rothglühhitze von statten. Der Regulus scheidet sich von der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit ab, aber man verliert an Ausbeute an Metall, wenn die Quantität des Schwefelnatriums, und mithin die des

Digitized by Google

schwefelsauren Natrons, eine gewisse Gränze übersteigt und die des Eisens nicht vermehrt wird. Das beste Verhältniss ist 100 Schwefelantimon, 42 metallisches Eisen, 10 wasserfreies schwefelsaures Natron und 2½ Kohle. Man erhält 60 bis 64 pCt. Metall.

Diese Operation lässt sich, mit Ersparung der kostbaren Tiegel, in Reverberiröfen bewerkstelligen. Je feiner Schwefelantimon und Eisen vertheilt sind, desto schneller geht das Schmelzen von statten; ist die Eisenfeile sehr rostig, so muss das Verhältniss Kohle etwas vergröfsert werden.

Anstatt des Schwefelnatriums hat man zur Erreichung des nämlichen Zweckes ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit Kohle vorgeschlagen; in der That giebt dieses Salz in dem Verhältniss von 100 Schwefelantimon, 10 kohlensaurem Natron, 1 Kohle und 42 Eisen ein günstiges Resultat; man erhält nämlich 62 pCt. Metall, allein die Schlacke ist nicht so leichtflüssig, und das Aufblähen der Masse, hervorgebracht durch das Entweichen der Kohlensäure, macht diese Operation unangenehm. Eisenoxyde, namentlich Hammerschlag, Spatheisenstein und Frischschlacke, lassen sich bei Zusatz passender Quantitäten Kohle und kohlensauren Natrons mit Vortheil zur Reduction des Schwefelantimons benutzen.

Nach dem ältesten Verfahren trägt man zur Darstellung des Metalls ein Gemenge von 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. rohem Weinstein und 1½ Th. Salpeter in einen glühenden Schmelztiegel. Die Masse wird rasch zum Schmelzen gebracht. Die Reduction ist vollendet, wenn die Masse vollkommen fliefst; man erhält 27 Th. Regulus, und diese Methode ist die unvortheilhafteste von allen. Lässt man in der nämlichen Vorschrift den Salpeter hinweg, so erhält man 45 pCt. Metall. Da das schwefelsaure Kali von metallischem Antimon reducirt wird, so ist der Zusatz von Salpeter unter allen Umständen nachtheilig.

Das im Handel vorkommende Antimon ist nicht rein; es enthält bedeutende Quantitäten von Eisen, Schwefel, sehr häufig Arsenik, Blei und Kupfer; es besitzt einen glänzenden, grofsblättrigen Bruch, ist grauweifs, schmilzt vor dem Löthrohr auf Kohle schwieriger, als das reine Metall, verbreitet, namentlich in dem ersten Augenblicke der Schmelzung, einen bemerkbaren Knoblauchgeruch, und bedeckt sich hierbei mit einer Schlacke von Schwefelmetallen. Man hat verschiedene Methoden, um es vollkommen rein zu erhalten. Am besten schmilzt man 16 Th. unreines Metall, 1 Th. Schwefelantimon und 2 Th. trocknes kohlensaures Natron eine Stunde lang zusammen in einem hessischen Tiegel, zerschlägt nach dem Erkalten den Tiegel und sondert sorgfältig die Schlacke von dem Regulus. Der einmal geschmolzene Regulus wird zum zweiten Male in grobe Stücke zerschlagen und unter Zusatz von 1½ kohlensaurem Natron eine Stunde im Fluss erhalten.

Auf dieselbe Weise behandelt man das Metall zum dritten Male mit Zusatz von 1 Th. kohlensaurem Natron.

Die Schlacke von der ersten Schmelzung ist dunkelbraun, bei der zweiten hellbraun, nach der dritten hellgelb, beinahe citronengelb oder gelblichweifs. Man hat darauf zu achten, dass während dieser Operation keine Kohlen in die schmelzende Masse fallen, denn in diesem Falle wird das Metall nicht arsenikfrei. Nach der dritten Schmelzung ist das Metall frei von Kupfer, Eisen, Schwefel und Arsenik; gewöhnlich reichen zwei Schmelzungen hin, um es vollkommen rein zu haben.

Der Zusatz von Schwefelantimon bei dieser Reinigungsmethode hat

Digitized by Google

den Zweck, die Metalle, welche man entfernen will, in Schwefelmetalle zu verwandeln; ihre Abscheidung beruht auf der Eigenschaft des Schwefeleisens (Fe S) und Schwefelkupfers (Cu S), mit dem Natron leichtflüssige Verbindungen zu bilden. Enthält das käufliche Metall kein Arsen, so tritt ein Theil des Sauerstoffs des Natrons an das Antimon, mit dem es Antimonoxyd bildet, welches mit einer gewissen Portion Schwefelantimon sich mit der Schlacke vereinigt; enthält es aber Arsen, so tritt der Sauerstoff des alkalischen Oxyds an das Arsen; es wird kein Antimon oder verhältnissmäfsig weniger oxydirt, und in der Schlacke findet man alsdann arsenigsaures und arseniksaures Natron. Von 100 Th. unreinem Metall und 6¼ Th. Schwefelantimon erhält man 94 Th. reines Antimon.

Wenn der arsenhaltige Regulus, den man dieser Reinigung unterworfen, sehr viel Antimoneisen, also keinen oder wenig Schwefel enthält, so muss der Zusatz des Schwefelantimons vergröfsert werden; man nimmt in diesem Falle 8 Th. Regulus antimonii, 2 Th. Schwefelantimon und 2 Th. kohlensaures Natron. Ehe das Eisen nicht vollständig in Schwefeleisen verwandelt ist, lässt sich die Trennung des Arseniks nicht bewerkstelligen.

Zur Reinigung des Antimons von Arsenik verpufft Wöhler 10 Th. rohes Antimon mit 12 Th. Salpeter und 15 Th. kohlensaurem Natron, entfernt durch sorgfältiges Auswaschen das gebildete arsensaure Salz, und reducirt das zurückbleibende antimonsaure Kali durch Schmelzen mit schwarzem Fluss. Das nach dieser Methode gereinigte Antimon behält seinen ganzen Eisen- und Kupfergehalt, aufserdem eine gewisse Quantität Kalium. Berzelius schmilzt zu demselben Zweck feingepulvertes Antimon mit seinem halben Gewicht Antimonoxyd zusammen; in diesem Falle werden Arsen, Schwefel und die fremden Metalle, bis auf das Blei, wenn es bleihaltig war, durch den Sauerstoff des Oxyds oxydirt und als Schlacken abgeschieden.

Vortheilhafter ist es, 4 Th. feingepulvertes rohes Metall mit 1 Th. Braunstein zusammen zu schmelzen und den erhaltenen Regulus mit ⅒ kohlensaurem Natron eine Stunde lang im Flusse zu erhalten. Alle diese Methoden lassen sich, was die Ausbeute betrifft, mit der erstbeschriebenen nicht vergleichen. Bleihaltiges Antimon kann nur auf nassem Wege von diesem Metall befreit werden, indem die Bleiverbindungen von metallischem Antimon reducirt werden.

Reines Antimon ist silberweifs, sehr glänzend; bei raschem Erkalten kristallisirt, ist sein Bruch grofsblätterig, bei langsamem körnig kristallinisch; es kristallisirt in Rhomboëdern, dem Würfel sehr nahe kommend; es ist nicht sehr hart, leicht in Pulver zu verwandeln; sein specifisches Gewicht ist 6,71; es schmilzt bei schwacher Rothglühhitze und erstarrt, wobei es sich stark ausdehnt, bei 430 bis 440° C.

Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer Kugel mit reiner, glänzender Oberfläche; bei der Rothglühhitze verbrennt es zu Oxyd, welches sich als dicker, weifser, geruchloser Dampf verflüchtigt; richtet man einen Luftstrom auf die glühende Kugel, so fährt sie auch nach der Entfernung der Flamme fort, zu brennen; sie verflüchtigt sich zuletzt ohne Rückstand. Lässt man aus einem Tiegel flüssiges glühendes Antimon von einer gewissen Höhe auf einen Tisch oder die Erde herabfallen, so zertheilt sich das Metall in viele kleine Kugeln, welche mit lebhaftem Funkensprühen verbrennen.

Digitized by Google

In offenen Tiegeln geschmolzen, verflüchtigt sich das Antimon ziemlich leicht, und seine Dämpfe verbrennen; es lässt sich bei Weifsglühhitze vollständig in einem Apparate destilliren, durch welchen fortwährend Wasserstoffgas oder ein anderes sauerstofffreies Gas geleitet wird; dies findet ohne Luftwechsel durchaus nicht statt; mit einem Flusse bedeckt, verliert das Metall auch bei der heftigsten Weifsglühhitze nicht über $^1/_{1000}$ an seinem Gewichte.

Das Antimon besitzt drei Oxydationsstufen; die erste ist das Oxyd $Sb_2 O_3$, die zweite die antimonige Säure $Sb_2 O_4$, die dritte die Antimonsäure $Sb_2 O_5$.

Bei Rothglühhitze zerlegt das Antimon das Wasser mit grofser Lebhaftigkeit, welche bei höherer Temperatur bis zur Explosion geht.

An der Luft verliert das Metall seinen Glanz; besonders schnell geschieht dies, wenn es Alkalimetalle enthält; man findet diese stets damit verbunden, im Fall zur Reduction seiner Oxyde mit Kohle ein alkalisches Oxyd als Flussmittel zugesetzt war.

Das Antimon wird von Salpetersäure schnell und leicht angegriffen; je nach der Concentration oder der Temperatur der Säure bildet sich hierbei Oxyd, antimonige oder Antimonsäure oder ein Gemenge von den dreien. Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, concentrirte wird davon unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Antimonoxyd zerlegt. Schweflige Säure wird von dem Metall zu unterschwefliger Säure reducirt, welche mit dem gebildeten Oxyd eine Verbindung eingeht.

Chlorwasserstoffsäure wird von Antimon in der Kälte nicht zersetzt; in der Hitze bildet sich eine kleine Quantität Chlorür, welches gelöst bleibt. Das eigentliche Auflösungsmittel des Antimons ist das Königswasser.

Bleioxyd wird von metallischem Antimon in der Glühhitze reducirt; letzteres verwandelt sich in die niedrigste Oxydationsstufe; mit Braunstein geglüht, verwandelt es sich je nach der Quantität, die man damit mischt, in Oxyd oder in eine höhere Oxydationsstufe; mit Quecksilberoxyd erhält man Antimonsäure. Salpeter oder chlorsaures Kali verpuffen mit dem feingepulverten Metall und verwandeln es in Antimonsäure. Schwefelsaures Kali wird in der Glühhitze von metallischem Antimon seines Sauerstoffs beraubt; man erhält ein Gemenge von Schwefelkalium, Schwefelantimon und antimonigsaurem Kali.

Mit den Haloïden verbindet es sich bei gewöhnlicher Temperatur, mit Phosphor, Schwefel und Arsen bei erhöheter; Verbindungen mit Stickstoff und Wasserstoff sind nicht mit Gewissheit bekannt. Nach Despretz soll eine Legirung von Zink mit Antimon sich in verdünnter Schwefelsäure, unter Entwickelung von Antimonwasserstoff, auflösen, was sehr unwahrscheinlich ist, indem Antimonkalium, in Wasser geworfen, antimonfreies Wasserstoffgas giebt. Die gewöhnlichen Verunreinigungen des Antimons sind, wie schon oben erwähnt, Schwefel, Arsen, Blei, Kupfer, Eisen; zur Entdeckung derselben behandelt man das feingepulverte Metall mit verdünnter kochender Salpetersäure so lange, bis es gänzlich in ein weifses Pulver sich verwandelt hat. Enthält es keinen Schwefel, so bleiben die drei letzteren Metalle in Auflösung, während beim Verdünnen derselben mit Wasser das Antimonoxyd, zum Theil verbunden mit arseniger oder Arsensäure, unauflöslich zurückbleibt. Ein Kupfergehalt giebt der Auflösung eine bläuliche Farbe,

Digitized by Google

welche bei Zusatz von Ammoniak noch sichtbarer wird; übersättigt man sie mit Ammoniak, so wird Eisen- und Bleioxyd niedergeschlagen, das Kupferoxyd bleibt in Auflösung und kann nach Neutralisation derselben mit Essigsäure, durch Blutlaugensalz, an dem entstehenden rothbraunen Niederschlage erkannt werden. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so fällt er, mit Eisenoxyd verbunden, nieder; man hat in diesem Falle den Niederschlag auf Kupfer zu prüfen. (S. Kupfer, Scheidung von Eisen und Blei.) Wird eine andere Portion der sauren Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so schlägt sich Blei und Kupfer nieder, und Eisenoxydul bleibt in Auflösung, was nach vorhergehender Verwandlung in Oxyd durch Blutlaugensalz als Berlinerblau angezeigt wird. Giebt eine dritte Portion der Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag, so beweist dieser die Gegenwart von Blei. Es ist schon vorhin bemerkt worden, dass, wenn das Antimon Schwefel enthält, man alsdann in der salpetersauren Auflösung kein Bleioxyd mehr findet, was von der Bildung von Schwefelsäure herrührt, die mit dem Bleioxyd ein unauflösliches Salz bildet. In diesem sehr gewöhnlichen Falle wird der Rückstand, d. h. das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd mit Antimonoxyd, mit Schwefelammonium digerirt, wodurch das Antimon sich auflöst, während Schwefelblei und sehr häufig auch noch Schwefeleisen als schwarze Pulver zurückbleiben; dieser Rückstand, mit Salpetersäure oxydirt, giebt unauflösliches weifses schwefelsaures Bleioxyd. Aus der Auflösung erhält man meistens durch Schwefelsäure noch einen weifsen Niederschlag von dem nämlichen Salz.

Durch das ebenerwähnte Verfahren kann das Arsen nicht ausgemittelt werden; es bleibt als arsenige oder Arsensäure mit dem Antimonoxyd verbunden, und da es im Schwefelammonium eben so auflöslich ist, wie Antimon, und auch durch Schwefelwasserstoffsäure gefällt wird, so geben diese keine Mittel zur Scheidung ab. Verpufft man metallisches Antimon mit salpetersaurem Kali bei Zusatz von kohlensaurem Alkali, und übergiefst die Masse mit Wasser, so löst sich antimonsaures und arsensaures Kali oder Natron auf; beide Säuren werden beim Neutralisiren des freien Alkali's in Gestalt eines sehr weifsen Pulvers niedergeschlagen (antimonsaure Arsensäure), und die Flüssigkeit ist, wenn der Arsengehalt nicht sehr grofs war, frei von Arsen. Das beste und genaueste Erkennungsmittel des Arsens ist die Prüfung des Metalls vor dem Löthrohr; in dem ersten Augenblicke der Schmelzung bemerkt man, selbst wenn die Menge des Arsens nur $^1/_{40000}$ beträgt, den eigenthümlichen Knoblauchgeruch desselben. Alle Verbindungen des Antimons haben auf den Organismus eine sehr energische, meist brechenerregende Wirkung.

Aus seinen sauren Auflösungen wird das Antimon durch Blei, Zinn, Kobalt, Kadmium, Eisen und Zink vollständig, und zwar metallisch, gefällt. *J. L.*

Antimonasche (Spiefsglanzasche; unreine antimonige Säure). Diese Verbindung wird durch Rösten des Schwefelantimons bei Luftzutritt gebildet. Bei dieser Operation wird das feingepulverte Schwefelantimon unter einer Muffel oder in einem passenden flachen und weiten irdenen Gefäfs schwach glühend erhalten unter beständigem Umrühren, bis es in ein aschgraues Pulver verwandelt ist. Hierbei oxydiren sich Schwefel und Antimon, der erstere in schweflige Säure, letzteres in Oxyd; allein beim Glühen dieses Oxyds an der Luft

Digitized by Google

nimmt es eine neue Quantität Sauerstoff auf und geht in antimonige Säure über.

Die Spiefsglanzasche ist ein Gemenge von dieser Säure mit Oxyd und mehr oder weniger unverbranntem Schwefelantimon. Setzt man derselben Schwefelantimon hinzu und schmilzt die Mischung zusammen, so tritt der Sauerstoff, welchen die antimonige Säure mehr enthält, als das Oxyd, an die Bestandtheile desselben, es entwickelt sich schweflige Säure und man erhält das Spiefsglanzglas (*Vitrum Antimonii*) ein Gemenge von Oxyd mit mehr oder weniger Schwefelantimon.

J. L.

Antimon, Bestimmung des. Bei der Analyse ist das Antimon in sauren Auflösungen entweder als Oxyd oder antimonige oder Antimonsäure enthalten; seine Abscheidung von der Flüssigkeit geschieht vollständig durch Schwefelwasserstoffsäure; concentrirte saure Auflösungen müssen verdünnt werden; um die Zersetzung der Antimonverbindung, d. h. die Fällung von Oxyd oder einer andern Oxydationsstufe, hierbei zu verhindern, muss die Verdünnung mit einer wässerigen Auflösung von Weinsäure geschehen. Der erhaltene Niederschlag ist eine der Oxydverbindung entsprechende Schwefelverbindung; man lässt sie in der Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoffsäure gesättigt seyn muss, an einem warmen Orte so lange stehen, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Wenn man dies versäumt, so verliert man etwas Schwefelantimon, was in der Flüssigkeit gelöst bleibt; er wird auf einem gewogenen Filter gesammelt. Nach dem Auswaschen wird der Niederschlag getrocknet und sein Gewicht bestimmt. Aus dem erhaltenen Gewichte kann man, indem man stets ungewiss über die erhaltene Schwefelungsstufe ist, den Antimongehalt nicht berechnen, sondern man muss aus einer bekannten Quantität desselben den Schwefel oder das Antimon bestimmen. Um den Schwefel direct zu bestimmen, löst H. Rose eine gewisse Quantität des vollkommen trocknen Niederschlags von dem Filter ab, und setzt zu einer bestimmten Quantität davon in einem Kolben nach und nach in kleinen Portionen rauchende Salpetersäure. Bei der heftigen Einwirkung ist aller Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Man giefst nach der vollständigen Oxydation Salzsäure hinzu, so dass alles Antimon in Auflösung geht; es darf hierbei nur Schwefel zurückbleiben; meistens löst sich bei anhaltender Behandlung Alles auf. Der Auflösung wird Weinsäure zugesetzt; sie wird nach dem Verdünnen mit Wasser von dem vorhandenen Schwefel abfiltrirt und dessen Gewicht bestimmt. Zu der abfiltrirten Flüssigkeit setzt man eine Auflösung von Chlorbaryum, erwärmt, um das Absetzen des Niederschlags zu beschleunigen, und berechnet, nach der Bestimmung des Gewichts des gebildeten schwefelsauren Baryts, den darin enthaltenen Schwefel. Die Schwefelmenge des analysirten Schwefelantimons bekannt und von dem Gewicht desselben abgezogen, giebt die Quantität des Antimons. Bei diesem Verfahren hat man ganz besondere Sorgfalt auf die Entfernung alles Wassers in dem Schwefelniederschlage zu verwenden, indem dieses sonst als Metall in Rechnung kommt; die niedrigste Schwefelungsstufe verliert erst bei 250° die letzten Antheile Wasser, während ihre Farbe grauschwarz wird; die höheren geben bei 150° das Wasser ab; über diese Temperatur erhitzt, zerlegen sie sich in Schwefel und in eine niedrigere Schwefelungsstufe. Eine zweite Methode ist die directe Bestimmung des Antimons aus einem bekannten Gewicht des Nieder-

Digitized by Google

schlags durch Reduction in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas bei Glühhitze. Bei dieser Operation reicht es hin, mit Genauigkeit die ganze Quantität des erhaltenen Niederschlags zu kennen, und ein Wassergehalt ändert das Resultat nicht. Der Niederschlag wird in eine starke Glaskugel von schwer schmelzbarem Glase gebracht, an deren Seiten Glasröhren angelöthet sind. Die Gewichtszunahme dieses Apparates giebt das Gewicht der Materie. Nachdem der Apparat mit trocknem Wasserstoffgas erfüllt ist, fängt man an, die Kugel zu erhitzen, und fährt so lange damit fort, bis das entweichende Wasserstoffgas geruchlos ist; sublimirt hierbei Schwefel, so muss er durch vorsichtiges Erhitzen in dem Gasstrom ausgetrieben werden. Nach dem Erkalten wird der Apparat wieder gewogen; der Gewichtsverlust ist Schwefel und Wasser; das Gewicht des Apparates mit dem Metalle minus des Gewichts des leeren Apparates giebt die Quantität des Antimons; eine geringe Quantität Metall wird durch das Wasserstoffgas weggeführt, doch ist dieser Verlust nicht beträchtlich. Diese Methode ist einfacher und genauer, als die vorige.

Die Bestimmung des Antimons geschieht bei Analysen von Antimonoxydsalzen am bequemsten durch Fällung mit Schwefelwasserstoffsäure, Auswaschen und Trocknen, so wie in dem Vorhergehenden beschrieben wurde. Von dem trocknen und gewogenen Niederschlage wird eine bekannte Quantität in einem Porcellantiegel bis zum Schwarzwerden und anfangenden Schmelzen erhitzt; der Gewichtsverlust ist Wasser. Kennt man nun den Wassergehalt in einem Theile des Niederschlags, so lässt er sich für das ganze Gewicht berechnen, und zieht man ihn davon ab, so hat man das Gewicht des Antimonsulfürs $Sb_2 S_3$, aus welchem man das Oxyd berechnet.

In manchen Fällen ist bei Antimonoxydsalzen die Präcipitation des Metalls aus der sauren salzsauren Auflösung durch blankes metallisches Eisen oder Zinn sehr bequem. Das niedergefallene schwarze Pulver wird nach dem Auswaschen bei gewöhnlicher Temperatur unter der Luftpumpe getrocknet und gewogen. *J. L.*

Antimonbromür. $Sb_2 Br_6$. Wenn man in eine kleine Retorte Brom und nach und nach in kleinen Portionen feingepulvertes Antimon schüttet, so entzündet sich das Metall mit lebhafter Wärmeentwicklung, indem es sich mit dem Brom verbindet; es verflüchtigt sich hierbei eine grofse Quantität Brom, welche man verliert, wenn man versäumt, die Retorte mit einem Verdichtungsapparat zu verbinden. Durch weitere Destillation des Rückstandes erhält man die Verbindung in dem Halse der Retorte in Gestalt einer farblosen, kristallinischen, nadelförmigen Masse, welche bei 94° schmilzt und bei 270° siedet; sie zerfliefst an der Luft und wird durch viel Wasser zerlegt in eine dem Algarothpulver ähnliche Verbindung und in Bromwasserstoffsäure; es geht eine Verbindung ein mit Antimonsulfür. *J. L.*

Antimonchlorür (Antimonchlorid nach Berzelius. — *Chloretum Stibicum.* — Einfach-Chlorantimon; wasserfreies salzsaures Antimonoxyd; — Anderthalb-Chlorantimon; Spiefsglanzöl; Spiefsglanzbutter; salzsaures Spiefsglanzoxydul. — *Chloretum Antimonii s. Stibii; Stibium sesquichloratum; Oleum s. Butyrum Antimonii; Liquor stibii muriatici; Murias oxyduli Stibii; Causticum antimoniale.*) — Formel: $Sb_2 Cl_6$.

Digitized by Google

Die einfachste, wiewohl nicht die vortheilhafteste, Methode zur Darstellung dieser Verbindung ist die Destillation von 3 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. feingepulvertem metallischen Antimon, oder 7 Th. Quecksilberchlorid mit 3 Th. Antimonsulfür (Schwefelspiefsglanz). Das Antimon zerlegt in der Wärme das Quecksilberchlorid in metallisches Quecksilber und Antimonchlorür; bei der Anwendung des Antimonsulfürs bildet sich Schwefelquecksilber (*Cinnabaris antimonii*). Die Mischung wird in einer trocknen Retorte der Destillation unterworfen; den Hals der Retorte hat man ziemlich heifs zu erhalten, damit das übergehende Chlorür nicht darin erstarrt.

Die beste Methode ist die folgende: 1 Th. sehr fein gepulvertes Antimonsulfür (Schwefelantimon) wird in 5 Th. rauchender käuflicher Salzsäure (von 22° Baumé) bei gelinder Wärme aufgelöst, wobei man für die Wegführung der sich entwickelnden Schwefelwasserstoffsäure besorgt seyn muss; die Flüssigkeit lässt man durch Ruhe klären, und verdampft sie in einer Porcellanschale in freier Luft unter einem gut ziehenden Rauchfang so weit, bis ein Tropfen davon, mit einem Glasstabe auf eine kalte Glasfläche gebracht, Kristalle giebt. Bei diesem Zeitpunkte gielst man den Rückstand in eine kleine Retorte und destillirt bei angelegter Vorlage. Sobald ein Tropfen von dem Uebergehenden auf einem kalten Metall fest zu werden anfängt, wechselt man die Vorlage und erhält in dem, was jetzt übergeht, reines Antimonchlorür. Man kann auch gleich von Anfang an die Auflösung in einer Retorte abdampfen, doch ist der Verlust an Chlorür bei Abdampfung in freier Luft nur unbedeutend. Enthält die käufliche Salzsäure Schwefelsäure, so bleibt in der Retorte ein weifser Rückstand von basisch schwefelsaurem Antimonoxyd. Zusatz von Salpetersäure, um die Auflösung in Salzsäure zu beschleunigen, ist hierbei zu vermeiden.

Eine bequemere, wiewohl etwas theurere Verfahrungsweise besteht darin, dass man, anstatt des Antimonsulfürs, feingepulvertes metallisches Antimon mit 5 Th. concentrirter Salzsäure übergiefst, und nach und nach in kleinen Portionen Salpetersäure zusetzt, bis das Metall gelöst ist. Setzt man auf einmal und zu viel Salpetersäure zu, so entsteht ein Niederschlag von Antimonsäure, welcher aber bei Zusatz von Salzsäure und Digestion mit Metall wieder verschwindet. In die klare Auflösung legt man einige Stücke Metall, dampft ab und verfährt wie mit der Auflösung des Sulfürs.

Wasser- und salzsäurehaltig wird diese Verbindung durch Destillation von Antimonoxyd oder antimonoxydhaltigen Materien mit Schwefelsäure und Kochsalz dargestellt. Nach den älteren Vorschriften nimmt man folgende Verhältnisse: 2 Th. *Crocus antimonii*, 6 Th. trocknes Kochsalz, 4 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser (enthält einen grofsen Ueberschuss an freier Salzsäure); oder 6 Th. Kochsalz, 5 Th. reines Antimonoxyd, 7 Th. Schwefelsäure und 3½ Th. Wasser; oder 2 Th. trocknes schwefelsaures Antimonoxyd und 2 Th. Kochsalz (ist beinahe ganz frei von überschüssiger Salzsäure).

Reines Antimonchlorür ist fest, weifs, halbdurchsichtig, kristallinisch, schmilzt bei 100° und fliefst wie Oel; es siedet bei 180°; der feuchten Luft ausgesetzt, raucht es schwach, zieht Wasser an und wird flüssig; bei starker Erkältung erhält man häufig aus dieser Flüssigkeit wasserhaltige Kristalle; setzt man mehr Wasser zu, so erstarrt es damit ohne Er-

Digitized by Google

hitzung zu einem weifsen Brei; der Niederschlag ist Algarothpulver (s. d. Art.).

Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure löst sich der Niederschlag vollkommen auf; durch einen Zusatz von Weinsäure wird die Fällung des Algarothpulvers verhindert; mit Salpetersäure erhitzt, wird das Chlorür zerlegt und in Antimonsäure verwandelt. Das trockne Chlorür absorbirt Ammoniakgas, das wasserhaltige wird davon zersetzt; bei gelinder Wärme geschmolzenes Antimonchlorür nimmt eine reichliche Menge Chlorgas auf und verwandelt sich in Perchlorid. Es löst sich in einer Auflösung von Kochsalz vollkommen auf, und bildet damit eine Verbindung, welche in grofsen, regelmäfsigen Kristallen erhalten werden kann. Mit Schwefelcyankalium zusammen erhitzt, erhält man Antimonsulfid und Melonkalium unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff.

Auflösungen des Chlorürs in verdünnter Salzsäure werden durch Schwefelwasserstoff als Antimonsulfür, $Sb_2 S_3$, gefällt; der erste Niederschlag ist lebhaft orangegelb und enthält 5 bis 6 pCt. Antimonchlorür (Gmelin); bei einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff wird er orangeroth und ist in diesem Falle reines Sulfür; Antimonsulfür löst sich in einer kochenden salzsauren Auflösung von Antimonchlorür mit Leichtigkeit auf und giebt beim Erkalten rothe oder gelbe sehr regelmäfsige Kristalle.

Das wasser- und salzsäurehaltige Antimonchlorür, welches man in der Medicin als Arzneimittel benutzt, raucht stärker an der Luft, als das reine Chlorür, ist von ölartiger Consistenz und von 1,35 bis 1,4 specif. Gewicht; man bedient sich dieses Chlorürs zur Darstellung des Algarothpulvers und reinen Antimonoxyds, auch zum Bronziren von Eisenwaaren, Flintenläufen. Die braune Farbe, welche diese Materien davon erhalten, ist ein Gemenge von reducirtem Antimon mit Eisenoxyd. *J. L.*

Antimonchlorid. $Sb_2 Cl_8$. Im reinen Zustande ist diese Verbindung unbekannt; durch Auflösung von antimoniger Säure in Chlorwasserstoffsäure erhält man sie wasser- und säurehaltig; durch Zusatz von Wasser wird sie aber sehr leicht zerlegt und die antimonige Säure als Hydrat niedergeschlagen. *J. L.*

Antimonerze sind Minerale, deren metallische Grundlage hauptsächlich Antimon ist. Es gehören hieher:

Gediegenes Antimon	Sb
Antimonblüthe oder Weifsspiefsglanzerz	$Sb_2 O_3$
Antimon- oder Spiefsglanzoker (nach L. Gmelin)	$Sb_2 O_5$
Antimonblende	$Sb_2 O_3 . 2 Sb_2 S_3$
Antimonglanz oder Grauspiefsglanzerz	$Sb_2 S_3$

ferner die Verbindungen von Schwefelantimon, als Säure, mit anderen Schwefelmetallen, als Basen, worin das erstere zuweilen durch Schwefelarsen ersetzt ist. (S. H. Rose in Pogg. Ann., Bd. XXVIII. S. 435.; Bd. XXXV. S. 361. Berthier ebendaselbst Bd. XXIX. S. 458., und Boulanger Bd. XXXVI. S. 484.) Sie sind, nach abnehmendem Gehalt an Schwefelantimon geordnet, folgende:

Zinckenit	$Sb_2 S_3 + Pb S$
Miargyrit	$Sb_2 S_3 + Ag_2 S$
Kupferantimonglanz	$Sb_2 S_3 + Cu_2 S$
Plagionit	$3 Sb_2 S_3 + 4 Pb S$

Digitized by Google

Jamesonit	$2\,Sb_2S_3 + 3\,PbS$
Berthierit	$2\,Sb_2S_3 + 3\,FS$
Federerz	$Sb_2S_3 + 2\,PbS$
Mineral von Boulanger untersucht	$Sb_2S_3 + 3\,PbS$
Rothgülden	$(Sb_2S_3, As_2S_3) + 3\,Ag_2S$
Bournonit	$(Sb_2S_3 . 3\,Cu_2S) + 2(Sb_2S_3 . 3\,PbS)$
Fahlerze	$(Sb_2S_3, As_2S_3) . 4(ZnS, FeS) + 2(Sb_2S_3, As_2S_3) . 8(Ag_2S, Cu_2S)$
Sprödglaserz	$Sb_2S_3 + 6\,Ag_2S$
Polybasit	$(Sb_2S_3, As_2S_3) + 9(Ag_2S, Cu_2S)$
Varietät des Berthierit von Anglar *)	$Sb_2S_3 . FS$
Varietät des Berthierit von Martouret	$4\,Sb_2S_3 . 3\,FS$

Endlich könnte noch das Antimonsilber $= Ag_4Sb$ hierher gerechnet werden, doch gehört dies mehr den Silbererzen an. In allen diesen Formeln ist, nach H. Rose's Vorschlag, Ag = 675,803 gesetzt. *P.*

Antimonfluorür. Sb_2F_6. Wenn man Quecksilberfluorid mit gepulvertem Antimon destillirt, so erhält man, nach Dumas, eine weifse, feste, dem Antimonchlorür ähnliche Verbindung. Man weifs davon nicht mehr, als dass sie existirt, und dass sie flüchtiger als Wasser und weniger flüchtig als Schwefelsäure ist. Durch Auflösung von Antimonoxyd in Fluorwasserstoffsäure entsteht eine wasserhaltige Verbindung, welche kristallisirbar ist. Antimonsäure und antimonige Säure lösen sich in Fluorwasserstoffsäure; die hierbei entstehenden Verbindungen vereinigen sich mit anderen Fluormetallen (Berzelius). *J. L.*

Antimonjodür. Jod und Antimon verbinden sich beim Zusammenreiben in gewöhnlicher Temperatur unter Erhitzung und Schmelzung. Von dem überschüssigen Antimon durch Destillation geschieden, kristallisirt das reine Jodür in dem Halse der Retorte in röthlichen Blättern. Gegen Wasser verhält sich diese Verbindung genau wie das Chlorür, d. h. es zerfällt damit in Jodwasserstoffsäure und Oxyd, mit welchem eine gewisse Portion Jodür in Verbindung bleibt. Wenn man gepulvertes Antimon mit Jod und Wasser erhitzt und so viel Metall zusetzt, dass die überstehende Flüssigkeit klar und nicht braun gefärbt ist, und leitet nun Schwefelwasserstoffsäure in dieses Gemenge, so erhält man Schwefelantimon und reine Jodwasserstoffsäure. *J. L.*

Antimonjodür-Antimonsulfür. Ein Gemenge von gleichen Theilen Jod und Antimonsulfür giebt bei der Sublimation glänzende, durchsichtige, blutrothe Nadeln und Blätter, welche gleiche Atomgewichte Antimonjodür und Antimonsulfür enthalten. Wird durch Säuren, Wasser und Weingeist und Alkalien zerlegt. *J. L.*

Antimonige Säure. (Sb_2O_4.) — *Acidum stibiosum* (Berzelius). Im reinen Zustande wird diese Verbindung durch Glühen des salpetersauren Antimonoxyds oder durch starkes Glühen der Antimonsäure erhalten; sie bleibt als ein blendendweifses Pulver zurück, welches beim Erhitzen strohgelb wird, ohne beim Glühen zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. Wenn das salpetersaure Antimonoxyd nicht

*) Nach Rammelsberg auch der von Bräunsdorf (Pogg. Ann., XL., S. 153.).

Digitized by Google

bis zum vollständigen Glühen erhitzt wird, so erhält man nicht antimonige, sondern Antimonsäure. Unrein, als Spiefsglanzasche (*Cinis antimonii*), nämlich gemengt mit Schwefelantimon und antimonigsaurem Antimonoxyd, erhält man sie durch Rösten des Antimonsulfürs; letzteres wird im feingepulverten Zustande in flachen irdenen Schalen unter beständigem Umrühren in gelinder Rothglühhitze so lange erhitzt, bis man keine Entweichung von schwefliger Säure mehr bemerkt. Bei dieser Operation sollte eigentlich das dem Sulfür entsprechende Oxyd $Sb_2 O_3$ gebildet werden, allein dieses verwandelt sich beim Glühen an der Luft in die höhere Oxydationsstufe. (S. Antimonasche.)

Im geglühten Zustande ist sie im Wasser unauflöslich und besitzt keine Wirkung auf Pflanzenfarben. Wird hingegen ein aufgelöstes antimonigsaures Alkali mit einer starken Säure vermischt, so fällt das Hydrat der antimonigen Säure in weifsen Flocken nieder, welche schwach sauer reagiren und beim Glühen 5,26 pCt. Wasser (1 At.) abgeben. Sie ist als Hydrat etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure, löst sich ziemlich leicht in concentrirter Salzsäure, und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden. Sie wird ohne Zersetzung von den Auflösungen von alkalischen Sulfiden aufgenommen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure. Sie bedarf zu ihrer Reduction durch brennbare Materien einer bei weitem höheren Temperatur, als das Antimonoxyd.

Durch Schmelzen mit Metall wird die antimonige Säure in Oxyd verwandelt; mit Schwefel oder Schwefelantimon erhitzt, bildet sich *Vitrum antimonii*. *J. L.*

Antimonigsaure Salze. Die antimonige Säure bildet neutrale und saure Salze; in den ersteren beträgt der Sauerstoff der Basis ¼ von dem der Säure. Unter den neutralen sind nur die Verbindungen mit den Alkalien, welche alkalisch reagiren, auflöslich; alle sauren, so wie die übrigen antimonigsauren Salze, sind unauflöslich oder sehr schwer löslich. Die antimonigsauren Alkalien werden durch directe Verbindung des Hydrats oder durch Schmelzen mit den entsprechenden Alkalien hervorgebracht, die übrigen durch doppelte Wahlverwandtschaft. Baryt, Bleioxyd, Kalk, Kobaltoxyd, Kupferoxyd bilden mit der antimonigen Säure kristallinische, etwas auflösliche Verbindungen; allen diesen Salzen entziehen starke Säuren die Base.

Trocken erhitzt, verlieren die meisten antimonigsauren Salze Kristallwasser, werden vor dem Glühen leuchtend und verglimmen zu festeren Verbindungen, welche von Säuren nur schwierig zersetzt werden. *J. L.*

Antimonium diaphoreticum (Schweifstreibendes Spiefsglanzoxyd). Ein obsolet gewordenes pharmaceutisches Präparat. Es wird durch Verpuffen von 1 Th. Antimonsulfür mit 3 Th. und mehr Salpeter in Gestalt einer weifsen Masse erhalten; es ist ein Gemenge von schwefelsaurem, saurem antimon- und antimonigsaurem Kali. Bei weniger Salpeter enthält es Oxyd, und wirkt dann brechenerregend. Wird die Masse ausgewaschen, so bleibt ein Gemenge von saurem antimon- und antimonigsauren Kali, bekannt unter den Namen *Antimonium diaphoreticum ablutum, Cerussa antimonii, Calx antimonii alba*. Das Waschwasser giebt, mit Säuren vermischt, einen weifsen Niederschlag von Antimonsäurehydrat oder dem Hydrat der antimonigen

Digitized by Google

Säure. Dieser war früher als *Materia perlata* bekannt. Siehe antimonsaures Kali. *J. L.*

Antimonkermes (*Kermes Antimonii*; *Kermes minerale.* — Rother Spiefsganzschwefel. — *Sulphur stibiatum rubeum.* — Karthäuserpulver). Dieses früher als Arzneimittel sehr geschätzte Präparat wurde von La Ligerie und Simon, einem Karthäuser, als Geheimmittel in die Arzneikunde zuerst eingeführt. Die französische Regierung kaufte denselben die Darstellungsweise ab und machte sie 1707 bekannt. Lange vorher ist dieses Präparat Glauber bekannt gewesen, und Lemery gab 1707 eine Methode, wonach dasselbe auf trocknem Wege in gröfserer Menge zu gewinnen war, und diese ist die Mutter aller späteren, von der ursprünglichen abweichenden, Verfahrungsweisen gewesen.

Der Kermes von La Ligerie und Simon ist ein Gemenge von zwei Antimonverbindungen, nämlich von Schwefelantimon-Antimonoxyd und Antimonoxydalkali; seine ausgezeichneten und energischen Wirkungen sind dem Antimonoxyd zuzuschreiben. Der ungleichen und veränderlichen Wirkungen auf den menschlichen Organismus wegen, welche der nach späteren, sogenannten verbesserten, Vorschriften bereitete Kermes zeigte, hat die Aerzte veranlasst, diesem Präparate das in seinen Eigenschaften constantere Antimonsulfid (Goldschwefel) vorzuziehen. In diesem Augenblicke wird der eigentliche Kermes nur noch in Frankreich angewendet; in Deutschland ist er so gut als obsolet geworden, was um so mehr zu beklagen ist, da dieses Mittel einen ausgezeichneten und, wie es scheint, wohlbegründeten Ruf besafs und verdiente.

Nach der ältesten Vorschrift von Simon erhält man den officinellen Kermes durch zweistündiges Kochen einer Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Kali in 8 Th. Wasser mit fein gepulvertem Schwefelantimon nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit; von einer ausgezeichnet schönen Farbe erhält man ihn nach der Vorschrift von Cluzel, nach welcher 6 Th. alkoholisirtes Schwefelantimon, mit 128 Th. kohlensaurem Natron, aufgelöst in 1280 Th. Wasser, ½ bis ¾ Stunden gekocht, heifs in ein warmes Gefäfs filtrirt und langsam erkalten gelassen wird.

Beide Methoden liefern, im Verhältniss zu den angewandten Materialien, nur eine geringe Ausbeute; aber alle anderen Wege, die man vorgeschlagen hat, um dieses Präparat weniger kostbar zu machen, wenn sie auch eine Substanz liefern, welche dem eigentlichen Kermes an Farbe ähnlich ist, müssen verworfen werden, indem das nach ihnen erhaltene Product wesentlich in seiner Zusammensetzung verschieden ist. Aus dem Artikel »Antimonsulfür, Verhalten zu Alkalien« wird man den Vorgang bei der Bildung des Kermes und die Ursache der Mischungsänderung bei jeder Aenderung der ursprünglichen Vorschriften entwickelt finden.

Die Ursache der geringen Ausbeute liegt in der Schwierigkeit, das gewöhnliche Schwefelantimon in den Zustand von Zertheilung zu bringen, wodurch seine Auflöslichkeit in dem kohlensauren Alkali befördert wird. Die folgende Methode beseitigt alle diese Schwierigkeiten vollkommen und liefert ein Präparat von ausgezeichneter Schönheit und constanter Zusammensetzung.

6 Th. feingepulvertes Schwefelantimon werden mit einer Auflösung

Digitized by Google

von 6 Th. Kalihydrat in 180 Th. Wasser, oder mit 24 Th. einer Kalilauge von 1,25 specif. Gew. und 168 Th. Wasser eine Stunde lang gekocht. Die Auflösung wird abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen. Den breiigen Niederschlag vertheilt man in 3 Gefäfse, so dass jedes davon ein gleiches Volumen enthält. Durch zwei- oder dreimaliges Aufgiefsen von frischem Wasser wird er ausgewaschen, jede Portion auf einem besonderen Filter gesammelt und abtropfen lassen.

Man löst sodann 6 Th. trocknes kohlensaures Natron in 192 Th. Wasser auf, bringt die filtrirte Auflösung in einem eisernen Gefäfse zum Sieden, und trägt nun nach und nach die eine Portion des feuchten Niederschlags in diese kochende Flüssigkeit; er löst sich darin ohne Rückstand auf. Wenn das Eintragen des Niederschlags bis zur vollkommenen Auflösung eine Stunde lang, das Kochen also diese Zeit hindurch gedauert hat, giefst man die ganze Auflösung (wenn kein Schmutz etc. in die Flüssigkeit hineingefallen ist, hat man ein Filtriren nicht nöthig) in ein passendes Gefäfs, worin man sie langsam erkalten lässt.

Die Lauge, welche über dem Niederschlage steht, wird von dem Kermes abgegossen, zum zweiten Male zum Kochen gebracht und die zweite Portion des Schwefelantimonniederschlags eingetragen. Man verfährt mit dieser und der dritten Portion auf dieselbe Weise. Gewöhnlich fällt bei der zweiten Anwendung der nämlichen Lauge der Kermes am schönsten aus. Der Kermes wird mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man erhält hiernach im Ganzen 3 Th. reinen Kermes.

Der Rückstand von dem Kochen des Schwefelantimons mit Aetzkalilauge ist *Crocus antimonii;* man kann ihn zur Darstellung von Spiefsglanzbutter mit Vortheil verwenden.

Es versteht sich von selbst, dass man aus jeder Antimonleber durch Zersetzung ihrer Auflösung mit Schwefelsäure ein zu diesem Verfahren geeignetes Schwefelantimon auf nassem Wege sich darstellen kann.

Der Kermes ist ein lockeres, schön braunrothes, sammetartiges Pulver, welches unter der Lupe und im Sonnenlichte kristallinische Beschaffenheit zeigt; er giebt auf Papier gerieben einen rothen Strich, mit kochendem Wasser gewaschen wird er dunkler und giebt auf Papier einen schwarzgrauen Strich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Beim Erhitzen giebt er Wasser; entwickelt sich hierbei schweflige Säure, so enthält er antimonigsaures Alkali. Salzsäure und Weinsäure entziehen ihm Antimonoxyd, und in verdünnter Kalilauge ist er in der Hitze löslich; concentrirte hinterlässt *Crocus antimonii.*

Der Kermes besteht aus 2 At. Schwefelantimon, 1 At. Antimonoxyd (besitzt mithin dieselbe Zusammensetzung, wie das natürlich vorkommende Rothspiefsglanzerz), und enthält gewöhnlich noch 1 bis 1½ pCt. Alkali, vereinigt mit Antimonoxyd; anhaltendes Waschen mit Wasser entzieht ihm das Antimonoxydalkali und Antimonoxyd; es bleibt zuletzt nur Schwefelantimon. *J. L.*

Antimonleber s. Antimon, Verhalten zu Schwefelmetallen.

Antimonoxyd (Synonym Antimonoxydul, Spiefsglanzoxydul, unterantimonige Säure; das unreine: Spiefsglanzglas. — *Vitrum antimonii.* — *Antimonium oxydatum vitrificatum*). — Formel: $Sb_2 O_3$. — Zusammensetzung s. Antimon. — Findet sich

Digitized by Google

in der Natur als Weifsspiefsglanzerz (s. d. Art.). Man besitzt die mannichfaltigsten Vorschriften zur Darstellung dieses Oxyds; die Vorzüge, welche die eine oder andere besitzt, sind nach der Verwendung des Oxyds zu beurtheilen. Meistens wählt man zur Bereitung von Antimonoxydpräparaten nicht reines Oxyd, sondern die basischen Verbindungen dieses Körpers mit Säuren oder mit anderen Materien.

Das reinste Antimonoxyd erhält man durch Digestion von 20 Theilen Algarothpulver (s. d. Art.) mit einer Auflösung von 1 Th. kohlensaurem Natron in 20 Th. Wasser und sorgfältiges Auswaschen; die kleine Quantität Chlorür, welche diesem Präparate anhängt, wird durch das kohlensaure Alkali zerlegt, und es bleibt reines Oxyd. Aus der sauren Flüssigkeit, welche bei der Darstellung des Algarothpulvers (s. S. 190) bleibt, kann man durch vorsichtigen Zusatz von Kreide bis zur Neutralisation noch eine, verhältnissmäfsig aber unbedeutende, Quantität unreines, d. h. mit etwas kohlensaurem Kalk gemengtes, Antimonoxyd erhalten.

Man kann auch 3 Th. reines, höchst feingepulvertes Antimon in einer Porcellanschale mit 7 Th. Schwefelsäurehydrat ($S O_3 + aq.$) so lange erhitzen, bis alle metallischen Theile verschwunden sind. Das Metall oxydirt sich hierbei auf Kosten der Schwefelsäure, es entweicht schweflige Säure, und es bleibt neutrales schwefelsaures Antimonoxyd in Gestalt einer weifsen Salzmasse. Sie wird nun mit Wasser behandelt, zuerst mit kaltem, zuletzt mit kochendem; den weifsen unauflöslichen Rückstand von basisch schwefelsaurem Antimonoxyd digerirt man jetzt mit einer verdünnten Auflösung von kohlensaurem Natron oder Kali, wodurch alle Schwefelsäure entzogen wird. Nach vorhergegangenem vollständigen Auswaschen hat man reines Oxyd, welches mit kleinen Theilen metallischem Antimon gemengt seyn kann, wenn die Oxydation nicht vollkommen war. Die ersten Waschwasser enthalten noch Antimonoxyd, allein seine Quantität belohnt den Aufwand von Alkali nicht, welchen man nöthig hätte, um es niederzuschlagen. Die gewöhnlich empfohlene Methode, das Metall durch Oxydation mit Salpetersäure in basisch salpetersaures Salz zu verwandeln und diesem durch Waschen mit Wasser die Säure zu entziehen, ist unzweckmäfsig, indem hierbei die Bildung von antimoniger Säure oder Antimonsäure nicht vermieden werden kann. Diese beiden Säuren entsprechen, ihrer Schwer- oder Unauflöslichkeit wegen, in allen Anwendungen des Oxyds einem, ihren Quantitäten nach, mehr oder minder bedeutenden Verlust.

Unreines Oxyd erhält man durch Schmelzen von Spiefsglanzasche mit oder ohne Zusatz von Schwefelantimon; der Hauptbestandtheil desselben, die antimonige Säure, wird beim Schmelzen mit Schwefelmetall, was entweder noch beigemengt ist oder zugesetzt wird, zu Oxyd reducirt, indem sich der Schwefel mit ¼ ihres Sauerstoffs verbindet. Wäre die Spiefsglanzasche reine antimonige Säure, so müsste man 58 Th. mit 7 Th. Schwefelantimon zusammenschmelzen, um reines Oxyd zu haben; da sie aber noch unverbranntes Schwefelantimon enthält, so reicht das vorhandene meistens hin, um diese Reduction zu Oxyd zu bewerkstelligen. Die geschmolzene Masse wird nach dem Erkalten auf eine Eisenplatte ausgegossen; das erhaltene Glas ist, wenn alle antimonige Säure zerlegt ist, stets durchsichtig und, je nach dem Gehalt an überschüssigem Schwefelantimon, entweder gelbroth, rothbraun oder

Digitized by Google

dunkelrothbraun; ist es wenig gefärbt und undurchsichtig, dabei nicht kristallinisch, so war Mangel an Schwefelantimon.

Früher bereitete man das Oxyd durch anhaltendes Schmelzen des Metalls bei Luftzutritt in schiefstehenden, hohen Tiegeln; das Metall verbrennt und es bildet sich eine kristallinische Decke von Oxyd, welches bei höherer Temperatur sublimirt und sich in dem oberen Theile des Tiegels in Gestalt blendendweifser, sehr glänzender Nadeln (*flores antimonii*) anlegt. Man kann sich nach dieser Methode das Oxyd ziemlich leicht und in beliebiger Menge darstellen, und keine der vorher beschriebenen Methoden liefert es von eben so ausgezeichneter Schönheit.

Lässt man glühend vor dem Löthrohr geschmolzenes Antimon auf der Kohle erkalten, so umgiebt sich beim Erkalten die Metallkugel mit einem Netzwerk von Antimonoxydkristallen.

Das reine Antimonoxyd ist blendendweifs, das auf nassem Wege dargestellte ist ein perlweifses Pulver; es kristallisirt in zwei Formen, die sich geometrisch nicht auf einander zurückführen lassen. Auf den schönen prismatischen Nadeln des auf trocknem Wege dargestellten Antimonoxyds bemerkt man stets die andern dem regulären Kristallsysteme angehörenden Octaëder; sie sind meistens wohl ausgebildet und von ausgezeichneter Schönheit. Es ist isomorph mit der arsenigen Säure; specifisches Gewicht = 5,56. In der Rothglühhitze geschmolzen, ist es gelblich und nach dem Erkalten kristallinisch, mattweifs, in höherer Temperatur flüchtig und sublimirbar; an der Luft geglüht, verwandelt es sich durch Aufnahme von Sauerstoff in antimonige Säure, wird durch Kohle und Wasserstoffgas leicht zu Metall reducirt; es bildet mit Wasser kein Hydrat, ist etwas löslich im Wasser, ohne Reaction auf Pflanzenfarben, ist Bestandtheil der Antimonoxydsalze, vereinigt sich mit Alkalien (s. Antimonoxyd-Alkalien), wird durch Digestion mit einem alkalischen Schwefelmetall nur zum Theil in Schwefelantimon verwandelt (s. Antimonoxyd, Verbindung mit Schwefelmetallen); es schmilzt mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen.

J. L.

Antimonoxyd-Alkalien. Auf nassem Wege bereitetes Antimonoxyd, mit kaustischen Alkalien digerirt, verbindet sich damit leicht zu einem schweren, körnig-kristallinischen, weifsen Pulver. Diese Verbindungen (unterantimonigsaure Alkalien) sind im Wasser schwerlöslich, in der Wärme leichter; mit den verdünnten Laugen der Alkalien gekocht, lösen sie sich ziemlich leicht, in concentrirten Alkalilaugen sind sie schwieriger löslich; alle ihre Auflösungen, der Luft ausgesetzt, verändern sich sehr schnell, es wird Kohlensäure und Sauerstoff mit grofser Begierde aufgenommen, und es bilden sich an den Wänden und an dem Boden der Gefäfse sehr regelmäfsige Kristalle von sauren antimonigsauren Alkalien.

Kohlensaure Alkalien werden von Antimonoxyd in der Kälte auf nassem Wege nicht zerlegt, nur sehr schwierig beim Kochen; auf trocknem Wege wird die Kohlensäure ausgetrieben. Es entstehen bei Gegenwart von überschüssigem Oxyd leicht schmelzbare Verbindungen; bei Ueberschuss der kohlensauren Alkalien müssen sie zum Schmelzen einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, und in diesem Fall zerlegt sich die Antimonoxydverbindung in Metall, was sich abscheidet, und in antimonigsaures Alkali.

J. L.

Digitized by Google

Antimonoxydsalze. Das Antimonoxyd ist die einzige Oxydationsstufe des Antimons, welches fähig ist, mit Säuren Salze zu bilden. Da es 3 At. Sauerstoff enthält, so enthalten seine neutralen Salze 3 At. Säure. Die Salze, so wie ihre Auflösungen, sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; sie sind im Wasser schwer löslich und werden bei Behandlung mit viel Wasser, hauptsächlich von kochendem, entweder in Oxyd oder in ein basisches Salz und in ein saures Salz zerlegt. Durch Zusatz von Weinsäure kann die Zersetzung durch Wasser völlig verhindert werden. Die sauren Auflösungen des Oxyds werden durch reine und kohlensaure Alkalien weifs niedergeschlagen, durch Schwefelwasserstoffsäure lebhaft orangefarben, durch alkalische Schwefelmetalle rothbraun; diese beiden Niederschläge sind in einem Ueberschuss der alkalischen Sulfüre in der Wärme leicht löslich; Kaliumeisencyanür bildet einen weifsen Niederschlag, Kaliumeisencyanid trübt die Auflösungen nicht. Eisen, Zink und Zinn schlagen aus den Auflösungen metallisches Antimon vollständig nieder; das hierbei erhaltene Metall ist pyrophorisch; es entzündet sich beim Austrocknen selbst in gelinder Wärme.

Das Antimonoxyd bildet mit organischen Säuren eine Reihe von Doppelsalzen, mit saurem weinsauren Kali bildet es eine eigenthümliche basische Verbindung, den Brechweinstein, worin das Antimonoxydsalz nur $\frac{1}{3}$ von derjenigen Säurequantität enthält, welche die neutralen Antimonoxydsalze der anorganischen Säuren enthalten. Alle Antimonoxydsalze wirken brechenerregend.

Berzelius vermuthet, dass dieses Oxyd zwei Reihen von Salzen bildet, das octaëdrische eine Reihe von anderen Salzen, als das prismatische Oxyd (s S. 429). Für diese Meinung führt er sein Verhalten zu weinsaurem Kali an, bei dessen Bereitung man in der Mutterlauge zuweilen ein gummiartiges Salz erhält, welches weinsaures Kali und Antimonoxyd enthält; da aber der Brechweinstein eine Verbindung ist von basisch weinsaurem Antimonoxyd mit neutralem weinsauren Kali, so dürfte es leicht seyn, dass das erwähnte gummiartige Salz nichts weiter ist, als die neutrale Verbindung $KT, Sb_2O_3T_3$. Es ist eben so wahrscheinlich, dass dieses Salz in beiden Zuständen die verschiedenen Modificationen der Weinsäure enthält; in beiden Fällen wäre die Verschiedenheit unabhängig von dem Antimonoxyd. Dieser Gegenstand verdient, mit Aufmerksamkeit untersucht zu werden. *J. L.*

Antimonperchlorid. Sb_2Cl_{10}. *Chloridum stibicum* (Berzelius). Zur Darstellung dieser der Antimonsäure proportionalen Verbindung wird wasserfreies Antimonchlorür bei gelinder Wärme geschmolzen und so lange, durch concentrirte Schwefelsäure, getrocknetes Chlorgas hineingeleitet, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird. Wenn die Operation einige Zeit im Gange erhalten worden ist, muss man die Flüssigkeit von aufsen abkühlen, indem das Chlorür in dem nämlichen Grade leichtflüssig wird, als es Chlor aufgenommen hat. Das Antimonperchlorid ist eine wasserhelle oder kaum gelblich gefärbte, sehr flüssige Flüssigkeit, welche sehr flüchtig ist und an feuchter Luft dicke weifse Dämpfe bildet. Beim Erhitzen wird sie zerlegt in Chlorgas, mit welchem sich eine gewisse Portion Perchlorid verflüchtigt, und in Antimonchlorür. Aus feuchter Luft zieht die Verbindung mit grofser Begierde Wasser an; bei einer gewissen Quantität bemerkt man die Bildung von durchsichtigen wasserhaltigen Kristallen. Bei Vermischung mit

Digitized by Google

viel Wasser wird das Perchlorid augenblicklich unter Erhitzung zu einem weifsen Brei von Antimonsäurehydrat und in Salzsäure zersetzt. Oelbildendes Gas wird davon in grofser Menge aufgenommen; setzt man nach der Sättigung Wasser zu und destillirt, so destillirt reiner Chlorkohlenwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases) über; es bildet ferner eine Verbindung mit wasserfreiem Ammoniakgas. *J. L.*

Antimonpersulfid ($Sb_2 S_5$. — Synonym Spiefsglanzschwefel; Goldschwefel. — *Sulphidum stibicum* (Berzelius); *Sulphur stibiatum aurantiacum*; *Sulphur auratum*; *Sulphur auratum antimonii tertiae praecipitationis*). Schwefelungsstufe des Antimons, deren Schwefelgehalt dem Sauerstoff der Antimonsäure proportional ist. Eine Auflösung von Antimonsäure, deren Abscheidung durch Zusatz von Weinsäure verhindert wurde, in Salzsäure, giebt mit Schwefelwasserstoffsäure einen feuerfarbenen Niederschlag, welcher, ausgewaschen und getrocknet, diese Verbindung darstellt.

Am bequemsten und reinsten erhält man diese Schwefelungsstufe durch Zersetzung einer Auflösung von 1 Th. Antimonpersulfid-Natrium (s. d. Art.) in 12 Th. Wasser mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr giebt; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Jede lösliche Antimonleber (s. Antimonsulfür, Verhalten zu Schwefelmetallen) verwandelt sich, wenn man ihre Auflösung mit überschüssigem Schwefel kocht, in eine Verbindung von Antimonpersulfid mit dem alkalischen Schwefelmetall. Je nach der Menge des vorhandenen Schwefelalkalimetalls bildet sich hierbei aber auch eine höhere Schwefelungsstufe des Kaliums oder Natriums, und man hat in Auflösung unter allen Umständen ein Gemenge von beiden. Wird nun diese Flüssigkeit, ohne die beigemischte höhere Schwefelungsstufe des Alkalimetalls abzuscheiden, durch eine Säure zersetzt, so scheidet sich kein reines Antimonpersulfid ab, sondern ein Gemenge davon mit Schwefelmilch. Von dieser Beschaffenheit sind die Niederschläge, welche unter dem Namen Goldschwefel in der Medicin angewendet werden. Seines wechselnden Gehalts an überschüssigem Schwefel wegen sollte dieses Präparat aus der Arzneikunde entfernt, und statt dessen das reine Antimonpersulfid angewendet werden.

Es folgen hierbei einige Vorschriften zur Darstellung des mit Schwefelmilch gemengten Präparats, welche übrigens nur in der Art der Darstellung der Antimonleber von einander abweichen. Reines Antimonsulfür (Schwefelantimon) wird in Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst, sodann so viel Schwefel der kochenden Flüssigkeit zugesetzt, bis keiner mehr davon aufgenommen wird; oder man schmilzt 24 Th. saures schwefelsaures Kali (Rückstand der Salpetersäurebereitung) mit 12 Th. Schwefelantimon und 4¼ Th. Kohle, oder 4 Th. kohlensaures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammen. Die Auflösungen der geschmolzenen Gemische werden in kochendem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure niedergeschlagen; hierbei ist zu beachten, dass der Niederschlag bei einer gewissen Verdünnung am feurigsten ausfällt.

Das Antimonpersulfid ist ein leichtes, lockeres, lebhaft orangefarbenes oder hellrothbraunes, nicht kristallinisches Pulver; geschmack- und geruch-

Digitized by Google

los; löst sich leicht und vollständig in den Alkalien, wobei Ammoniak einen Rückstand von Schwefel oder Antimonsulfür hinterlässt, wenn ihm diese beigemengt waren. Beim Erhitzen giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in die niedrigste Schwefelungsstufe des Antimons; es verbindet sich mit anderen Schwefelmetallen zu Schwefelsalzen, deren Zusammensetzung den antimonsauren proportional ist.

Die bekanntesten dieser Verbindungen sind die mit den niedrigsten Schwefelungsstufen der Alkalien; sie sind im Wasser leicht löslich und kristallisirbar; ihre Auflösungen, welche alkalisch reagiren, werden durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure und unter Fällung von Antimonpersulfid zerlegt; mit Auflösungen von anderen Metallsalzen vermischt, erhält man Niederschläge, in denen das alkalische Schwefelmetall ersetzt ist durch die nämliche Schwefelungsstufe eines andern Metalls. Durch kohlensaures Ammoniak wird ihre Auflösung nicht verändert; sie ertragen ohne Zersetzung die gewöhnliche Rothglühhitze.

In den ältesten Zeiten bereitete man dieses Präparat aus Antimonleber, deren Auflösung einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist (*s.* S. 441). Wenn diese Auflösung noch gleichzeitig die niedrigste Schwefelungssufe des Antimons (Antimonsulfür) enthält, so wird diese bei Zusatz von Säure zuerst niedergeschlagen; im Anfange ist alsdann die Farbe des Niederschlags kermesbraun, sobald er orangefarben wird, ist die Abscheidung des letzteren beendigt, und bei weiterem Zusatz von Säure erhält man reines Antimonpersulfid.

Aus einer jeden Antimonleber kann man reines Antimonpersulfid bereiten, wenn man die Flüssigkeit mit Schwefel und gleichzeitig mit gepulvertem Schwefelantimon kocht und die Auflösung sodann mit einer Säure mit der Vorsicht zerlegt, den ersten dunkel gefärbten Niederschlag zu entfernen; giebt eine Probe der erhaltenen Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak keinen Niederschlag, so ist man sicher, dass die Flüssigkeit kein Antimonsulfür enthält, und in diesem Falle kann sie ohne Weiteres gefällt werden. *J. L.*

Antimonpersulfid-Calcium (*Sulpho stibias-calcicus* (Berzelius). — Antimonpersulfid-Schwefelcalcium; *synonym*: Schwefelantimoncalcium; Kalkerdige Spiefsglanzleber; Hoffmann's Spiefsglanzkalk mit Schwefel. — *Calcaria sulphurato-stibiata*; *Sulphuretum stibii cum calce*; *Calx antimonii cum sulphure Hoffmanni*). Ein Gemenge von dieser Verbindung mit überschüssigem Kalk und Antimonsafran wurde im 18ten Jahrhundert von Hoffmann entdeckt und als Geheimmittel verkauft.

Zu seiner Darstellung werden 3 Th. Schwefelantimon, 4 Th. Schwefel, 16 Th. gebrannter Kalk, oder 8 Th. präparirte Austerschalen, 1 Th. Antimon und 2 Th. Schwefel, aufs feinste gepulvert und innig gemengt, so lange einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt, bis eine Probe der Masse gelb oder gelbbräunlich erscheint. Man erhält ein weifsgelbliches, gelbliches oder bräunlichgelbes Pulver, welches an feuchter Luft nach Schwefelwasserstoffsäure riecht, scharf und schwefelartig schmeckt.

Es löst sich im Wasser schwer und nur theilweise auf; die Auflösung ist farblos und enthält Antimonpersulfid in Verbindung mit Schwefelcalcium; sie verhält sich gegen Säuren und andere Körper, wie die übrigen Antimonsulfid-Verbindungen. *J. L.*

Digitized by Google

Antimonpersulfid-Natrium (*Sulpho stibias-natricus c. aq.* (Berzelius). — Antimonpersulfid-Schwefelnatrium. — *Natrium sulfantimoniatum.* — Antimonsulfid-Natrium. — *Sulpho stibias-natricus.* — Schwefelhaltiges hydrothionsaures Antimonoxyd-Natrium. — *Sulphuretum stibii et natrii cum aqua*). Entdeckt von Schlippe.

Formel: $Sb_2 S_5 . NaS + 12 aq.$

Zusammensetzung:

1 At. Antimonpersulfid	=	2618,73	58,11
1 At. Schwefelnatrium	=	492,06	11,03
12 At. Wasser	=	1349,75	30,26
1 At. kristallisirtes Salz	=	4460,54	100,00

Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschliefsbaren Gefäfse unter häufigem Umrühren ein Gemenge von 11 Th. geschlämmtem Schwefelantimon, 13 Th. kristallisirtem kohlensauren Natron, 1 Th. Schwefelblumen, 5 Th. gebranntem, vorher gelöschtem Kalk und 20 Th. Wasser. Nach 24 Stunden wird die Lauge abgeseiht, der Rückstand mit Wasser mehrmals ausgewaschen, und Lauge und Waschwasser in einer Porcellanschale oder einem blanken eisernen Kessel so weit abgedampft, bis eine kleine Probe nach dem Erkalten Kristalle giebt. Man lässt alsdann das Ganze ruhig erkalten, wäscht die gebildeten Kristalle mit reinem Wasser mehrmals ab, und trocknet sie an der Luft oder besser unter einer Glocke oder einem andern passenden Gefäfse, unter welches man gleichzeitig gebrannten Kalk, concentrirte Schwefelsäure etc. zur Aufnahme des Wasserdampfes gestellt hat.

Nach obiger Vorschrift erhält man die Verbindung schneller, wenn die Mischung zwei Stunden lang gekocht wird.

Man kann auch Natronschwefelleber, gleichgültig, auf welche Weise sie dargestellt worden, mit Schwefelantimon und Schwefelblumen kochend sättigen und bei Abdampfung und Concentration die nämliche Verbindung erhalten. Ein Gemenge von 8 Th. Glaubersalz (wasserfrei), 4 Th. Schwefelantimon und 2 Th. Kohle, nach dem Schmelzen in Wasser gelöst und mit 1 Th. Schwefel gekocht (Schlippe), oder von 12 Th. kohlensaurem Natron (trocknes), 7 Th. Schwefel, 12 Th. Schwefelantimon und 1½ Kohle (*Pharm. Boruss.*), geschmolzen und in heifsem Wasser gelöst, liefert die Verbindung ebenfalls. Schmilzt man schwefelsaures Natron, Schwefelantimon und Kohle ohne weiteren Zusatz von Schwefel zusammen, so erhält man nach dem Auflösen und Abdampfen die nämliche Verbindung, obwohl in geringerer Menge, als wenn man noch Schwefel zusetzt. Die Ursache ihrer Bildung liegt in diesem Falle darin, dass nur die Schwefelsäure und ein Theil des Natrons durch die Kohle reducirt werden, in der Art also, dass die geschmolzene Masse freies Natron und die höhere Schwefelungsstufe des Antimons enthält.

Das Antimonpersulfid-Natrium erhält man in grofsen, durchsichtigen, farblosen, meist gelblichen Kristallen, welche in heifsem Wasser sehr leicht, in 3 Th. kaltem löslich sind; die Auflösung besitzt einen kühlend-salzigen Schwefelgeschmack, reagirt alkalisch, verändert sich schnell an der Luft, indem sich die Bestandtheile, und zwar das alkalische Schwefelmetall zuerst, oxydiren. Die Kristalle werden an der Oberfläche braun, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit; durch Weingeist wird die wässerige Auflösung gefällt. *J. L.*

Digitized by

Antimonpersulfid-Kalium. Diese Verbindung kann ganz auf die nämliche Weise, wie die vorhergehende, bereitet werden, wenn man dem Natron oder Natronsalz Kali oder ein Kalisalz substituirt. Die Eigenschaften sind die nämlichen, wie die der Natriumverbindung; sie ist aber leichter im Wasser löslich und schwieriger kristallisirbar.

J. L.

Antimonsafran (*Crocus antimonii*). Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von Antimonoxyd-Kali mit Schwefelantimon-Antimonoxyd, welches durch Verpuffen von gleichen Theilen Schwefelantimon und Salpeter gebildet wird, und nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse zurückbleibt. Es ist nöthig, dass die Materien, welche zu dieser Darstellung dienen, sehr fein gepulvert und aufs innigste gemischt sind. Die geschmolzene Masse besteht aus zwei Lagen; die obere ist schmutziggelb, die untere schwarzbraun und glasartig. Durch das Auslaugen wird Schwefelkalium ausgezogen, und der Rückstand besteht alsdann aus dem obigen Gemenge. Der Salpeter reicht nicht hin, um alles Antimon und den Schwefel zu oxydiren. Die entstehenden höheren Oxydationsstufen des Antimons werden beim Schmelzen mit überschüssig vorhandenem Schwefelantimon zu Oxyd reducirt, welches zum Theil mit dem Alkali, zum Theil mit dem Schwefelantimon sich vereinigt.

Durch Kochen von Kalilauge mit feingepulvertem Schwefelantimon erhält man einen gelben, pulverigen Rückstand von ähnlicher Zusammensetzung; er schmilzt für sich zu einem klaren gelblichen Glase, löst sich durch fortgesetzte Digestion in Kalilauge auf, giebt an verdünnte Salzsäure Antimonoxydkali ab, und hinterlässt die Verbindung von Oxyd mit Schwefelantimon; in concentrirter Salzsäure ist er in der Wärme unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure löslich. Man bedient sich des *Crocus antimonii*, seines Antimonoxydgehaltes wegen, zur Darstellung von Brechweinstein und Antimonchlorür. *J. L.*

Antimonsäure. $Sb_2 O_5$. *Acidum stibicum* (Berzelius). — Am leichtesten erhält man diese Säure, wenn 1 Th. Antimon mit 4 bis 5 Th. salpetersaurem Kali, beide feingepulvert, gemischt, nach und nach in einen glühenden Tiegel getragen, die geglühte weifse Masse mit Wasser gewaschen und zuletzt, um alles Kali daraus zu entfernen, mit Salpetersäure digerirt und nach dem Trocknen geglüht wird.

Im reinen Zustande ist sie citrongelb, beim Erhitzen dunkler gelb, im Wasser unauflöslich und ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; beim Glühen entwickelt sie Sauerstoffgas und hinterlässt antimonige Säure. Metalle, Schwefel und andere brennbare Körper entziehen ihr in der Glühhitze ebenfalls Sauerstoff, wodurch sie in Metall, oder in eine niedrigere Oxydationsstufe, oder, indem das Antimon mit den zugesetzten Körpern sich vereinigt, in neue Verbindungen übergeht. Sie bildet mit Wasser ein Hydrat, welches aus auflöslichen antimonsauren Salzen durch starke Säuren in Gestalt weifser Flocken niederfällt, oder welches zurückbleibt, wenn das Glühen der obenerwähnten weifsen Masse vermieden wird. Am reinsten erhält man das Hydrat durch Zersetzung des Antimonperchlorids mit Wasser und Auswaschen des blendendweifsen Niederschlags; seiner Feinheit wegen geschieht dies am besten durch Decantation.

Das Hydrat der Antimonsäure enthält 1 Atom Wasser (5,09 pCt.), welches sie beim Glühen verliert; es ist im Wasser etwas auflöslich, rö-

Digitized by Google

thet die Pflanzenfarben und zersetzt die kohlensauren Alkalien in der Kälte.

Das Antimonsäurehydrat ist in einem Ueberschuss von kochender concentrirter Salzsäure auflöslich. Die Auflösung wird durch Wasser nicht gefällt, wenn es in grofser Menge und auf einmal zugesetzt wird; es schlägt sich aber Antimonsäure nieder, wenn der Zusatz von Wasser nach und nach und in kleinen Mengen geschieht. Die Antimonsäure verbindet sich mit den Basen zu den antimonsauren Salzen, in ätzendem Ammoniak löst sich das Hydrat in der Wärme auf; bleibt hierbei ein Rückstand, so ist dies saures antimonsaures Ammoniak; es löst sich in den alkalischen Schwefelmetallen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, ohne dass es selbst eine Veränderung erleidet.

J. L.

Antimonsaure Salze. Die Verbindungen der Antimonsäure mit den Basen können theils direct, oder durch doppelte Wahlverwandtschaft, oder durch Glühen von Antimon mit den entsprechenden salpetersauren Salzen hervorgebracht werden. In den neutralen antimonsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Base zu dem der Säure, wie 1 : 5.

Geglühte Antimonsäure zerlegt nur auf trocknem Wege die kohlensauren Alkalien, mit Kalihydrat gekocht, wird sie hingegen aufgelöst. Diese Säure bildet saure und neutrale Salze; die sauren sind ohne Ausnahme sehr schwerlöslich oder unauflöslich, nur die neutralen antimonsauren Alkalien sind im Wasser löslich. Diese Auflösungen werden durch schwache Säuren zerlegt, indem ein saures antimonsaures Alkali gefällt wird; starke Säuren schlagen daraus Antimonsäurehydrat nieder. Alle unauflöslichen antimonsauren Salze werden ebenfalls durch starke Säuren zersetzt, indem die Base entzogen wird. Werden sie erhitzt, so geben sie eine gewisse Portion Wasser ab und ändern dabei ihre Farbe; bei weiterem Erhitzen verglimmen sie unter lebhafter Lichtentwickelung, ohne an Gewicht zu verlieren, und werden alsdann von Säuren nur schwierig zersetzt.

Antimonsaures Kali. $Sb_2 O_5 + KO$. Man trägt ein inniges Gemenge von Antimon mit 4 bis 5 Th. salpetersaurem Kali nach und nach in einen glühenden Tiegel, und wäscht die erkaltete weifse Masse mit kaltem Wasser aus. Siedendes Wasser löst sodann neutrales Salz daraus auf. Die Auflösung giebt beim Abdampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, welche sich bei weiterem Verdunsten in eine weifse kristallinische Salzmasse verwandelt, die, stärker erhitzt, honiggelb, und bei Entfernung von allem Wasser wieder weifs wird. Das wasserfreie neutrale antimonsaure Kali ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht auflöslich, in alkalischen Flüssigkeiten unauflöslich; die wässerige Lösung besitzt einen metallischen, bittern alkalischen Geschmack. Die Auflösung wird von den Säuren zersetzt, die entweder einen Theil oder alles Alkali entziehen.

Das nach dem Auskochen zurückbleibende weifse Pulver ist saures antimonsaures Kali.

Wenn zur Darstellung dieses Präparats Schwefelantimon anstatt des reinen Antimons angewendet wird, so erhält man das *Antimonium diaphoreticum*.)

J. L.

Antimonsilber (Spiefsglanzsilber. — *Argent antimo-*

nial. — *Antimonial Silver*). Ein Silbererz, welches selten in Kristallen erscheint, die sich auf eine gerade rhombische Säule von 118° 4′ beziehen lassen; meist ist es massig, von knolliger, kugeliger oder nierenförmiger Aufsenfläche und von körnigem, strahligblättrigem oder derbem Gefüge; silberweifs, metallglänzend, nur oft gelb, grau oder schwarz angelaufen. Es ist härter als Kalkspath und hat ein specifisches Gewicht = 9,4 bis 9,8. Im Bruche ist es uneben; der Strich metallglänzend. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu einem grauen, spröden Metallkorne. Nach Klaproth (Beiträge, II. 298., III. 173.) besteht es aus 76 Th. Silber und 24 Th. Antimon, und ist somit = Ag_2 Sb. — Es findet sich sparsam auf Gängen im Ur- und Uebergangsgebirge; so zur Grube St. Wenzel bei Wolfach im Schwarzwalde, zu St. Andreasberg am Harze, zu Allemont in Frankreich u. s. w. Als reiches Silbererz wird es vom Bergmanne sehr geachtet.

Antimonsulfid. $Sb_2 S_4$. *Sulfidum stibiosum* (Berzelius). Antimonverbindung, deren Schwefelgehalt dem Sauerstoffgehalt der antimonigen Säure proportional ist. — Antimonigsaure Salze mit alkalischer Basis in Salzsäure gelöst geben mit Schwefelwasserstoffsäure einen feuerrothen Niederschlag, welcher diese Verbindung ist. Zerlegt sich beim Glühen in Sulfür und Schwefel, beim Kochen mit Salzsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefel *J. L.*

Antimonsulfür (*Sulphuretum stibicum* (Berzelius). — Schwefelspiefsglanz; Anderthalb-Schwefelantimon; rohes Antimon. — *Stibium sulphuratum nigrum*; *Sulphuretum stibii*; *Sesquisulphuretum stibii*; *Antimonium crudum*; *Lupus metallorum*). Diese Verbindung findet sich in der Natur ziemlich häufig, wiewohl nie rein, sondern verbunden oder gemengt mit anderen Schwefelmetallen; von dem begleitenden Gestein wird sie durch Ausschmelzen befreit. Man unterscheidet Antimonsulfür, welches auf trocknem, von dem nämlichen Körper, welcher auf nassem Wege bereitet worden ist.

Es giebt nur eine einzige Methode, sich Antimonsulfür in reinem Zustande auf trocknem Wege zu verschaffen, und diese besteht darin, dass man 13 Th. gereinigtes Antimon mit 5 Th. Schwefelblumen, beide sehr feingepulvert und wohlgemischt, nach und nach in kleinen Portionen in einen hessischen Schmelztiegel trägt und zusammenschmilzt; in dem Moment der Verbindung bemerkt man eine schwache Feuererscheinung. Wenn das Antimon nicht sehr fein zertheilt dem Schwefel dargeboten wird, so entgeht eine Portion davon der Verbindung; am Boden des Tiegels oder des Giefsbuckels, in welchen man die flüssige Masse ausgegossen hat, findet man alsdann einen Regulus, der sich übrigens leicht von dem obenaufsitzenden Schwefelmetall trennt.

Das Antimonsulfür ist eisengrau; das natürliche grauschwarz, von metallischem Glanz, leicht pulverisirbar; das alkoholisirte Pulver besitzt, auf Papier gestrichen, eine schwarzrothe Farbe; es ist etwas schwerflüssiger, als das Metall; es kristallisirt beim Erkalten in strahlig vereinigten, glänzenden Nadeln; es ist flüchtig, wenn es an der Luft oder in einem Gasstrome erhitzt wird; nicht destillirbar; in gewöhnlichen Tiegeln der Weifsglühhitze ausgesetzt, verflüchtigt sich Schwefel (10 bis 12 pCt. nach Berthier); an der Luft schwach glühend erhalten, oxydirt es sich leicht, der Schwefel entweicht als schweflige Säure; in der

Digitized by Goog

Weifsglühhitze wird es bei Zusatz von Kohle unter Bildung von Schwefelkohlenstoff zerlegt, es bleibt Metall zurück (Berthier). Beim Glühen in Wasserstoffgas wird es vollkommen unter Bildung von Schwefelwasserstoff entschwefelt. Viele Metalle, selbst Silber, entziehen ihm den Schwefel in der Glühhitze und scheiden Antimon ab. Durch Säuren wird es leichter angegriffen, als das Metall; in Chlorwasserstoffsäure ist es ohne Rückstand in der Wärme löslich; mit Antimonoxyd zusammengeschmolzen, wird es nicht zersetzt; die höheren Oxydationsstufen des Antimons werden unter denselben Umständen in Oxyd zurückgeführt unter Bildung von schwefliger Säure.

Das im Handel vorkommende Antimonsulfür unterscheidet sich in seinen äufseren Eigenschaften nur wenig von dem reinen, es giebt aber gewöhnlich kein rothschwarzes, sondern ein schwarzes Pulver; es ist nie rein, sondern stets gemengt mit wechselnden Quantitäten Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik; nichtsdestoweniger wird es ohne weitere Reinigung beinahe in allen Ländern zur Darstellung pharmaceutischer Präparate und als Arzneimittel angewendet, was um so weniger zu begreifen ist, da Schwefelblei und Schwefelarsen eine energische Wirkung auf den Organismus besitzen, und jedenfalls die specifische Wirkung des Antimons ändern. Die Prüfung des Schwefelantimons auf diese Beimischungen ist sehr einfach. Die Materie wird aufs feinste gepulvert und mit concentrirter reiner Chlorwasserstoffsäure so lange kochend behandelt, bis man keine Entwicklung von Schwefelwasserstoffsäure mehr bemerkt; den Rückstand, welcher allen Arsenik als Schwefelarsenik enthält, kocht man zum zweitenmale mit Salzsäure, setzt nachher eine Auflösung von Weinsäure hinzu und wäscht ihn vollkommen aus. Man mischt nun den noch feuchten Rückstand mit etwas kohlensaurem Natron, und behandelt ihn ganz so, wie bei der Reduction des Schwefelarsens (s. Arsen, Entdeckung des) angegeben ist. In der Glasröhre sublimirt metallisches Arsen. Eisen, Kupfer und Blei entdeckt man ganz auf die nämliche Weise, wie bei der Prüfung des metallischen Antimons auf seine Reinheit (s. S. 418) angegeben.

Wenn die Quantität des Schwefelbleis in dem Schwefelantimon nicht sehr gering ist, so entscheidet über sein Vorhandenseyn sogleich die Bildung von seidenglänzenden feinen Kristallen von Chlorblei, wenn man die Auflösung des Schwefelantimons in Salzsäure erkalten lässt.

Das kristallisirte Antimonsulfür erleidet an der Luft oder mit Wasser gekocht keine Veränderung, es verbindet sich aber mit Wasser zu Antimonsulfürhydrat; es verbindet sich mit Metalloxyden und mit den Sulfüren der Alkalimetalle, mit den letzteren zu eigenthümlichen Verbindungen, in denen es gegen das alkalische Schwefelmetall die Rolle einer Säure spielt.

Man hat die mannigfaltigsten Wege, um sich das Antimonsulfür in reinem Zustande auf nassem Wege darzustellen. *J. L.*

Antimonsulfür, amorphes. Wenn natürliches Schwefelantimon in einer Glasröhre zum schwachen Glühen erhitzt und schnell in kaltes Wasser geworfen wird, so giebt es, fein zerrieben, ein rothbraunes Pulver (Fuchs), während der nämliche Körper, ohne diese Behandlung erlitten zu haben, unter allen Umständen ein schwarzes Pulver liefert. (S. Amorph.) *J. L.*

Digitized by Google

Antimonsulfür auf nassem Wege (Oxydfreier Kermes). Die einfachste Methode, sich diese Verbindung in reinem Zustande zu verschaffen, ist die Behandlung von gewöhnlichem medicinischen Kermes (Antimonkermes) mit einer kochenden Auflösung von Weinsäure; diese Säure entzieht ihm seinen Gehalt an Oxyd und Kali, und hinterlässt reines Schwefelantimon.

Auf eine directere Weise erhält man diesen Körper, wenn man gleiche Theile sehr feinzerriebenes gewöhnliches Schwefelantimon, kohlensaures Kali und 1½ Th. Kalkhydrat mit 15 Th. Wasser mischt, in einem verschliefsbaren Gefäfse zwei Stunden in der Wärme digeriren lässt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit vielem Wasser verdünnt und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als sich noch ein brauner Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Antimonsulfür mit Schwefelkalium; er wird zur Entfernung des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; es bleibt nach dem vollständigen Auswaschen reines Antimonsulfür auf nassem Wege zurück.

Unrein, nämlich mit Antimonoxyd und Schwefelnatrium in wechselnden Verhältnissen gemengt, erhält man diesen Körper durch Zusammenschmelzen von 2 Th. Antimon, 1 Th. Schwefel und 3 Th. kohlensaurem Natron (*Pharmacopoea Borussica*), oder von 16 Th. Schwefelantimon, 3 Th. Schwefel und 32 Th. kohlensaurem Kali (Buchholz), oder von 3 Th. kohlensaurem Kali und 8 Th. Schwefelantimon, beim anhaltenden Kochen dieser geschmolzenen Massen, nach dem Filtriren der Flüssigkeit, beim Erkalten derselben, in Gestalt eines braunen Niederschlags.

Mit alkalischen Schwefelmetallen verbunden, erhält man den nämlichen Körper, wenn Kaliumsulfür (KS) mit gewöhnlichem gepulverten Schwefelantimon (Berzelius) eine Zeitlang gekocht, nach dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit; oder beim Kochen von Antimonpersulfid-Natrium mit metallischem Antimon (Duflos); oder beim Zusammenschmelzen von 24 Th. schwefelsaurem Kali, 4 Th. Kohle, 24 Th. Schwefelantimon (Buchholz); oder von gleichen Theilen Schwefelantimon und Weinstein (Fabroni), wenn die geschmolzenen Materien mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit erkalten gelassen wird. (S. Antimonsulfür, Verhalten zu alkalischen Schwefelmetallen.)

Das nach irgend einer der eben angegebenen Methoden erhaltene unreine Präparat wird rein und von constanter Beschaffenheit erhalten, wenn es mit verdünnter Weinsäure in der Wärme digerirt und nach der Hand mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird. Das auf nassem Wege dargestellte Antimonsulfür besitzt eine schöne, lebhafte, kermesbraune Farbe, stellt ein leichtes, lockeres, nicht kristallinisches Pulver dar, welches sich in der Wärme in kohlensauren Alkalien vollkommen löst; giebt, auf Papier gerieben, einen rothbraunen Strich; verliert bei 100° alles hygroskopische Wasser; trocken erhitzt, schmilzt es ohne Gewichtsverlust zu gewöhnlichem Schwefelantimon zusammen; ist geschmack- und geruchlos; verglimmt bei Berührung mit einem glühenden Körper zu Oxyd und antimoniger Säure; mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage in Berührung, wird es schwarz, kristallinisch, und geht mit diesem Farbenwechsel aus dem amorphen Zustande in den des gewöhnlichen kristallisirten Antimonsulfürs über.

Digitized by Google

Wenn es mit Weinsäure in der Wärme Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es ein alkalisches Schwefelmetall, und wenn die weinsaure Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas einen feuerrothen Niederschlag giebt, so war ihm Antimonoxyd beigemischt.

Dieses Präparat besitzt auf den Organismus eine ähnliche, obwohl ungleich stärkere Wirkung, als das gewöhnliche schwarze Schwefelantimon; beide verhalten sich zu einander, wie Schwefelmilch zu Schwefelblumen. Es würde von entschiedenem Vortheil seyn, das auf nassem Wege dargestellte oxydfreie Schwefelantimon dem gewöhnlichen in der Arzneikunde zu substituiren; es ist von stets gleicher mechanischer und chemischer Beschaffenheit, wird leicht assimilirt, und seine Wirkung ändert sich nicht, wie so häufig die des schwarzen Schwefelantimons, je nachdem das letztere mit mehr oder weniger Sorgfalt in Pulver verwandelt worden ist. *J. L.*

Antimonsulfürhydrat. Wenn man in eine Auflösung von Brechweinstein oder in die eines andern Antimonoxydsalzes Schwefelwasserstoffsäure leitet, so erhält man einen feuerrothen Niederschlag von flockiger Beschaffenheit; es ist eine Verbindung, verschieden von der vorigen durch einen constanten Wassergehalt. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen hat man dieses Hydrat vollkommen rein.

Getrocknet ist das Antimonsulfürhydrat von einer schönen, dunkeln Orangefarbe; verliert in der Wärme Wasser, sein ganzer Wassergehalt kann ihm aber erst bei 250°, wobei es schwarz wird, entzogen werden; es oxydirt sich leicht an der Luft; löst sich leicht und vollkommen in Chlorwasserstoffsäure (mit dieser Säure kalt in Digestion gesetzt, ändert es seine Farbe); in ätzenden Alkalien in der Kälte, in kohlensauren fixen Alkalien in der Wärme. Mit einer Quantität Salzsäure, welche nicht hinreicht, um es aufzulösen, bleibt ein Rückstand, welcher eine Verbindung ist von Oxyd und Sulfür; mit einigen Tropfen kaustischem Alkali in Berührung, wird es kermesbraun und verwandelt sich in zwei Verbindungen; die eine enthält Antimonoxyd und Schwefelantimon, die andere Schwefelantimon und Schwefelkalium. *J. L.*

Antimonsulfür, Verhalten zu Metalloxyden. Die Wirkung, welche die Oxyde der Alkalimetalle auf das Schwefelantimon äufsern, ist vorzugsweise studirt worden; sie ist auf nassem und trocknem Wege vollkommen gleich, und es genügt, die eine oder andere genau zu kennen, um sich alle Erscheinungen dieser Zersetzung, so verwickelt sie auch zu seyn scheinen, erklären zu können. Dieses Schwefelmetall verhält sich gegen Alkalien dem Schwefelarsenik (*Aurum pigmentum*) sehr ähnlich, aber die eigenthümliche Fähigkeit des Antimonsulfürs, mit den alkalischen Schwefelmetallen und mit Antimonoxyd Verbindungen in mannichfaltigen Verhältnissen zu bilden, macht, dass die Zersetzungsproducte von denen des Schwefelarseniks abweichen.

Wirkung der ätzenden fixen Alkalien auf Schwefelantimon, dargestellt auf nassem Wege. Kali- oder Natronlauge löst schon in der Kälte auf nassem Wege dargestelltes Schwefelantimon, wenn es, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, damit zusammengebracht wird, ohne Rückstand auf, **vollkommene Auflösung.** Diese Auflöslichkeit hat eine bestimmte Gränze.

Digitized by Google

Bringt man nämlich mehr Schwefelantimon mit der Lauge zusammen, als in der Kälte aufgelöst werden kann, so wird dieser Ueberschuss zersetzt, und nur eins der Producte dieser Zersetzung geht in die Auflösung ein, unvollkommene Auflösung; es bleibt ein körnig-kristallinischer, gelber Rückstand, welcher übrigens vollkommen verschwindet, wenn er wiederholt mit neuer Lauge digerirt wird.

Diese Erscheinung erklärt sich leicht aus den Zersetzungsproducten. Das alkalische Oxyd giebt nämlich seinen Sauerstoff an einen Theil des Schwefelantimons ab und verbindet sich mit seinem Schwefel; auf der einen Seite entsteht Schwefelkalium, auf der anderen Antimonoxyd; gegen 1 At. Antimonoxyd entstehen hierbei 3 At. der niedrigsten Schwefelungsstufe des Alkalimetalls. Schwefelkalium löst Schwefelantimon in beträchtlicher Menge auf, und Antimonoxyd bildet mit freiem Alkali eine in Wasser, namentlich aber in schwachen Alkalilaugen, lösliche Verbindung. Die vollkommene Auflösung enthält demnach, neben freiem Alkali, alles in Wirkung tretende Schwefelantimon in der Form von

Schwefelkalium (3 KS)	Antimonoxyd ($Sb_2 O_3$)
und	Kali
Schwefelantimon ($Sb_2 S_3$)	Freies Kali

Die Auflöslichkeit des Schwefelantimons wird nun begrenzt durch die Auflöslichkeit des Antimonoxyds in der vorhandenen Alkalilauge. Ist diese mit Antimonoxyd-Alkali gesättigt, und wird derselben mehr Schwefelantimon zugesetzt, so geht die Zersetzung desselben durch das vorhandene freie Alkali wie vorher von statten, nur mit dem Unterschied, dass das neugebildete Antimonoxyd sich nicht auflösen kann; es bleibt ein Rückstand, welcher ein Gemenge ist von zwei Verbindungen, nämlich von Antimonoxyd-Alkali und Antimonoxyd-Schwefelantimon. Dieses Gemenge bezeichnet man gewöhnlich mit *Crocus antimonii*, Antimonsafran. Das auf Kosten des überschüssig zugesetzten Schwefelantimons neugebildete Schwefelkalium geht aber in die Auflösung ein, und mit ihm eine neue Portion Schwefelantimon. Die Flüssigkeit, welche oben unvollkommene Auflösung genannt wurde, enthält demnach, bei gleichem Volumen und Concentration, die nämliche Quantität Antimonoxyd-Alkali, wie die vollkommene Auflösung; sie enthält aber eine grösere Menge Schwefelkalium und mehr Schwefelantimon. Das Verhalten beider Auflösungen gegen andere Körper erklärt sich aus dem Vorhergehenden leicht.

Wird die vollkommene Auflösung mit Wasser verdünnt, und vermischt man sie mit einer Säure, oder leitet Kohlensäure hinein, so entsteht ein feuerrother Niederschlag von reinem Schwefelantimonhydrat, ohne dass man die geringste Entwicklung vun Schwefelwasserstoffsäure bemerkt. Es ist nämlich klar, dass die Schwefelmenge des Alkalisulfürs genau entspricht dem Sauerstoffgehalt des Antimonoxyds; beide befinden sich in der Flüssigkeit neben einander. Durch den Zusatz einer Säure muss mithin das Alkalisulfür zerlegt werden in Oxyd und in eine Quantität Schwefelwasserstoff, welche genau hinreicht, um mit dem Antimonoxyd Wasser und Antimonsulfür zu bilden.

Die unvollkommene Auflösung verhält sich anders. Der Zusatz einer Säure bewirkt zwar ebenfalls eine Fällung von Schwefelantimonhydrat, allein es entwickelt sich hierbei eine reichliche Quantität Schwefelwasserstoffsäure; dies kann natürlich nicht anders seyn, da das zur

Digitized by Google

Reduction desselben erforderliche Antimonoxyd bei der Bildung dieser Auflösung als *Crocus* zurückgeblieben ist.

Gegen kohlensaures Ammoniak und doppelt kohlensaure Alkalien verhalten sich beide Auflösungen auf eine andere Weise. Werden sie im concentrirten Zustande damit vermischt, so erhält man einen schmutzigbraunen, gallertartigen Niederschlag, welcher eine unauflösliche Verbindung ist von 3 At. Schwefelantimon mit 1 At. Schwefelkalium oder Natrium, und es bleibt in der Flüssigkeit Schwefelkalium oder Natrium zurück. Es findet ferner eine Zersetzung des Antimonoxyd-Alkali's statt, von welchem der gröfste Theil niederfällt, wenn durch den Zusatz des doppelt kohlensauren Salzes das ätzende Alkali in einfach kohlensaures übergeht. Die Abscheidung des Antimonoxyds wird aber nicht ausschliefslich von dem Zusatz des doppelt kohlensauren Salzes bewirkt, sondern da das Antimonoxyd eine ausgezeichnete Verwandtschaft zu Schwefelantimon besitzt, mit dem es Verbindungen in festen Verhältnissen bildet, so erfolgt bei der Abscheidung beider aus der nämlichen Flüssigkeit eine partielle Zersetzung des Schwefelantimon-Schwefelalkalimetalls, in der Art, dass ein Theil des letzteren vertreten wird durch Antimonoxyd.

Es ist klar, dass bei der Zersetzung der vollkommenen Auflösung mit doppelt kohlensauren Alkalien der Niederschlag mehr Oxyd enthält, als bei der unvollkommenen; denn die letztere enthält, im Verhältniss zum aufgelösten Schwefelantimon, von Anfang an weniger Oxyd.

Mit einfach kohlensauren fixen Alkalien lassen sich beide Auflösungen ohne Trübung mischen, nach einiger Zeit erstarrt aber die Mischung zu einer durchscheinenden braunen Gallerte, welche die nämlichen Bestandtheile wie der erwähnte Niederschlag enthält.

Die unvollkommene, d. h. die mit Schwefelantimon gesättigte Auflösung wird häufig beim Verdünnen mit Wasser gallertartig, indem mit der Concentration die Auflöslichkeit des Schwefelantimons in dem Schwefelkalium abnimmt; der Niederschlag ist rothbraun und enthält die oftерwähnte Verbindung von Antimonsulfür mit alkalischem Schwefelmetall und eine gewisse Portion Schwefelantimon-Antimonoxyd.

Mit einem löslichen Bleisalze vermischt, geben beide Auflösungen einen Niederschlag, welcher, neben freiem Bleioxyd, Schwefelblei, Schwefelantimon und Antimonoxyd enthält.

Die vollkommene Auflösung absorbirt an der Luft mit Begierde Sauerstoffgas; nach einiger Zeit bemerkt man auf dem Boden des Gefäfses glänzende weifse Kristalle von antimonigsaurem Alkali, und mit doppelt kohlensauren Alkalien vermischt, giebt sie jetzt keinen Niederschlag mehr; aber Säuren schlagen daraus Goldschwefel nieder unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Die Aenderung, welche die Auflösung erleidet, ist folgende:

Von den 3 At. Schwefelkalium (3 KS) oxydiren sich 2 At. Kalium, und diese geben ihren Schwefel an das aufgelöste Schwefelantimon ab; es entsteht Antimonpersulfid-Schwefelkalium ($Sb_2 S_5 + KS$). Bis zu dem Zeitpunkte, wo sich diese Verbindung gebildet hat, geht der Sauerstoff an das Alkalimetall; man bemerkt kein antimonigsaures Alkali; nachdem aber alles Antimonsulfür in Antimonpersulfid verwandelt ist, tritt der Sauerstoff der Luft an das aufgelöste Antimonoxydkali; das Oxyd geht in antimonige Säure über.

In dem Vorhergehenden sind die Veränderungen berührt worden,

Digitized by Google

welche Schwefelantimon, dargestellt auf nassem Wege, also in dem höchsten Zustande der Zertheilung, in der Kälte durch kaustische Alkalien erleidet. Die Wirkung der kaustischen Alkalien auf überschüssiges Schwefelantimon in der Hitze und die Producte, die sich hierbei bilden, sind die nämlichen, mit dem einzigen Unterschiede jedoch, dass sich in der heifsen Flüssigkeit, und zwar in dem entstandenen Alkalisulfür, mehr Schwefelantimon auflöst, als sie in der Kälte zurückbehalten kann, woher es kommt, dass die Flüssigkeit beim Erkalten einen Niederschlag bildet, welcher alles überschüssige Schwefelantimon enthält. Dieser Niederschlag ist aber nicht reines Schwefelantimon, denn die Verwandtschaft dieses Körpers bedingt eine partielle Zersetzung der aufgelösten Materien in der Art, dass eine Portion davon mit Schwefelalkalimetall, eine andere mit dem vorhandenen Antimonoxyd in Verbindung tritt. Dieser Niederschlag ist demjenigen ähnlich zusammengesetzt, welcher beim Zusatz von doppelt kohlensaurem Alkali zu der in der Kälte bereiteten Auflösung des Schwefelantimons in Aetzkali gebildet wird.

Wird die über diesem Niederschlage stehende kalte Flüssigkeit von demselben getrennt, mit doppelt kohlensaurem Alkali vermischt, so erhält man einen neuen Niederschlag von derselben Farbe, aber von anderer Zusammensetzung, denn er enthält kein Antimonoxyd mehr; er ist eine Verbindung von Schwefelantimon mit Alkalisulfür.

Alle seither erwähnten Niederschläge ändern sich in ihrer Zusammensetzung, wenn sie sehr lange mit kaltem lufthaltigen oder mit kochendem Wasser behandelt werden. Den antimonoxydhaltigen entzieht das Wasser fortwährend Antimonoxyd in Verbindung mit Alkali; zuletzt bleibt Antimonsulfür von dunkler Farbe.

Verhalten des gewöhnlichen Schwefelantimons gegen kaustische Alkalien. Das gewöhnliche Schwefelantimon verhält sich gegen kaustische Alkalien absolut wie das auf nassem Wege dargestellte, nur mit dem Unterschiede, dass es, seiner Beschaffenheit wegen, weniger leicht aufgelöst wird, und dass in der Kälte unter allen Umständen *Crocus* zurückbleibt. Nach Berzelius beträgt das Gewicht desselben 49 pCt. von dem angewandten Schwefelantimon; allein dieses Verhältniss wechselt nach der Menge der Kalilauge und nach dem Grade der Verdünnung der Flüssigkeit, und bei fortgesetzter Behandlung mit frischer Kalilauge verschwindet er vollkommen.

Das Verhalten der mit gewöhnlichem Schwefelantimon und Aetzlauge erhaltenen Auflösung ist unter gleichen Verhältnissen vollkommen das nämliche, wie das der unvollkommenen Auflösung des auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimons; eine nähere Vergleichung ist deshalb unnöthig, indem, wie bemerkt, nicht die mindeste Verschiedenheit stattfindet. Dasselbe gilt für das Verhalten der sogenannten Antimonlebern, wenn sie im Wasser ganz oder theilweise löslich sind. Einige besondere Erscheinungen sollen aber hier berührt werden.

Wirkung der kohlensauren Alkalien auf gewöhnliches Schwefelantimon auf trocknem Wege. Kohlensaure Alkalien schmelzen mit Schwefelantimon in allen Verhältnissen zusammen, es entwickelt sich hierbei die Kohlensäure unter Aufschäumen, und nie entsteht bei der vorgehenden Zersetzung eine Oxydationsstufe des Schwefels; stets wird hierbei auf der einen Seite ein alkalisches Schwefelmetall und auf der andern Antimonoxyd gebildet; die Mischung enthält beide in Verbindung mit überschüssigem Schwefelantimon und Alkali. Je nach

Digitized by Google

der Menge des vorhandenen kohlensauren Alkali's bedarf die Mischung einer höheren Temperatur zum Schmelzen, und der Unterschied der Temperatur allein bedingt hierbei eine Verschiedenheit der entstehenden Producte.

Das Verhältniss von 4 Th. Schwefelantimon auf 1 Th. kohlensaures Alkali giebt bei dem Zusammenschmelzen eine leichtflüssige, nach dem Erkalten eisengraue, vollkommen homogene kristallinische Masse, welche vom Wasser nicht angegriffen wird.

Bei einem Verhältniss von 2 Th. kohlensaurem Alkali auf 1 Th. Schwefelantimon erfordert die Mischung zum Schmelzen eine starke Rothglühhitze; es scheiden sich nach dem Erkalten 12 pCt. metallisches Antimon ab; die erhaltene Antimonleber ist hellbraun, an der Luft zerfliefslich, vollkommen auflöslich im Wasser. Die Abscheidung des Metalls beruht auf der Zerlegung des in der Mischung befindlichen Antimonoxyd-Alkali's, welches hierdurch in antimonigsaures Salz übergeht. Bei Verhältnissen, welche zwischen beiden angegebenen liegen, ist die Mischung weniger strengflüssig; bei gleichen Theilen Schwefelantimon und kohlensaurem Alkali scheiden sich nur 5 pCt. Metall ab, bei $2\frac{1}{2}$ Th. des ersteren und 1 Th. des anderen bemerkt man keine Abscheidung. In dem Verhältniss, als die Menge des Schwefelantimons in diesen Mischungen zunimmt, wird die gebildete Antimonleber weniger auflöslich im Wasser. Der unauflösliche Rückstand enthält das überschüssige Schwefelantimon, verbunden mit einer Portion des alkalischen Schwefelmetalls und mit Oxyd; er ist von derselben Beschaffenheit, wie der auf nassem Wege dargestellte *Crocus*, enthält aber in den meisten Fällen mehr Schwefelantimon.

Gegen kaltes und heifses Wasser verhalten sich diese Antimonlebern genau, wie eine Aetzlauge gegen Schwefelantimon unter denselben Umständen.

Verhalten des Schwefelantimons zu kohlensauren Alkalien auf nassem Wege. *Theorie der Kermesbildung.* Gewöhnliches Schwefelantimon oder das auf nassem Wege dargestellte werden in der Kälte von kohlensauren Alkalien nicht angegriffen, in der Wärme hingegen erfolgt vollkommene Auflösung; bei dem auf nassem Wege dargestellten Schwefelantimon leicht, bei gewöhnlichem schwierig. Die heifse Auflösung, wenn sie bei Abschluss der atmosphärischen Luft gemacht ist, enthält dieselben Producte, wie die kalte vollkommene Auflösung des Schwefelantimonhydrats in kalter Kalilauge; sie trübt sich beim Erkalten und setzt einen graubraunen Niederschlag ab; er ist von der nämlichen Beschaffenheit und besitzt dieselbe Zusammensetzung, wie der Niederschlag, welcher durch Zusatz von doppelt kohlensaurem Alkali zu der kalten vollkommenen Auflösung des Schwefelantimonhydrats in Aetzkali gebildet wird.

Wie schon früher erwähnt, enthält der Niederschlag zwei Verbindungen, nämlich; 1) Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall und 2) Schwefelantimon-Antimonoxyd. Die Flüssigkeit enthält nach der Abscheidung dieses Niederschlags eine gewisse Portion Schwefelalkalimetall.

Wird die Auflösung des Schwefelantimons in heifsem kohlensauren Alkali bei Zutritt der Luft längere Zeit gekocht, so wird durch die Einwirkung des Sauerstoffs die Zusammensetzung und Beschaffenheit des sich bildenden Niederschlags geändert.

Digitized by Google

Von dem vorhandenen Schwefelnatrium oxydirt sich nämlich ein Theil auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, und dieser giebt seinen Schwefel an eine Portion des aufgelösten Schwefelantimons ab, welches hierdurch in Antimonpersulfid übergeht. Beim Erkalten bleibt dieses Persulfid in Auflösung, und es geht folgende Zersetzung vor:

Die Menge des Antimonoxyds ist die nämliche geblieben, die des Schwefelantimons hat sich aber um diejenige Quantität, welche in Auflösung bleibt, vermindert. Die Menge des Schwefelnatriums hat ebenfalls abgenommen, denn ein Theil davon hat sich oxydirt. Die Menge des vorhandenen Antimonoxyds reicht jetzt nicht allein hin, um alles Schwefelalkalimetall in seiner Verbindung mit dem niederfallenden Schwefelantimon zu ersetzen, sondern es bleibt noch eine gewisse Portion Antimonoxyd-Alkali frei in der Flüssigkeit; es fällt eine Verbindung nieder von Schwefelantimon-Antimonoxyd, und dieses ist der eigentliche medicinische Kermes; meistens ist er gemengt mit kleinen Portionen Antimonoxyd-Alkali.

Nach dieser Verfahrungsweise dargestellt, besitzt der Kermes eine sehr wenig wechselnde Zusammensetzung, und diese constante Beschaffenheit beruht demnach lediglich darauf, dass bei Anwendung der kohlensauren Alkalien dasjenige Schwefelantimon, welches davon angegriffen wird, unter allen Umständen vollkommen und ohne Rückstand in die Auflösung eingeht, in der Art also, dass die ganze Quantität der gebildeten Producte gleichzeitig in der nämlichen Flüssigkeit sich befindet.

Man hat eine Zeitlang angenommen, dass das kohlensaure Alkali die Eigenschaft besitze, Schwefelantimon in der Wärme ohne Zersetzung aufzulösen und beim Erkalten unverändert wieder fallen zu lassen, und die Aehnlichkeit in der Farbe ist die Ursache gewesen, dass man den Kermes häufig mit anderen auf nassem Wege gebildeten Schwefelantimonniederschlägen identisch hielt; allein man hat die Zersetzung nicht beachtet, welche der Kermes durch anhaltendes Auswaschen erleidet; er unterscheidet sich von allen ähnlichen Schwefelantimonniederschlägen darin, dass er kein alkalisches Schwefelmetall enthält, immer vorausgesetzt, dass die Vorschrift, welche zu seiner Darstellung angegeben worden, genau befolgt wird.

Es ergiebt sich aus dem Vorhergehenden, warum die durch Schmelzen dargestellten Präparate, welche in der Medicin mit Unrecht dem wahren Kermes substituirt wurden, in ihrer Zusammensetzung von ihm abweichen, und wie wenig man Ursache hat, sie für identisch damit zu halten. Die zu dieser Darstellung angewendeten Antimonlebern enthalten entweder Antimonoxyd oder antimonige Säure; um die Bildung der letzteren, oder vielmehr die Abscheidung von Metall, zu vermeiden, ist bei manchen Vorschriften ein Zusatz von Schwefel vorgeschrieben. Von der irrigen Voraussetzung, dass der Kermes lediglich auf nassem Wege dargestelltes Schwefelantimon, und von dem gewöhnlichen blos durch die Form oder den gröfseren Grad von Vertheilung verschieden sey, sind ferner bei der Darstellung der Antimonleber einige Vorschriften ausgegangen, nach welchen, um das durch Schmelzen gebildete Oxyd zu zerstören, der Mischung eine gewisse Portion Kohle oder Weinstein zugesetzt wird. Ueber das Verhalten der letzteren verweisen wir auf den Artikel Antimonleber, in Beziehung auf die anderen begnügen wir uns, Folgendes vor Augen zu bringen.

Digitized by Google

Die zur Darstellung des Kermes benutzten Antimonlebern enthalten drei Verbindungen, nämlich:

Schwefelalkalimetall	Antimonoxyd	Antimonoxyd
verbunden mit		
Schwefelantimon	Schwefelantimon	Alkali

ferner überschüssiges Schwefelantimon.

Die beiden letzteren Verbindungen sind durch das Schmelzen unauflöslich oder kaum auflöslich in kaltem Wasser geworden.

Werden diese Antimonlebern mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich auf: (überschüssiges) Schwefelalkalimetall
Schwefelantimon;

es bleibt als Rückstand:

(überschüssiges)	Schwefelantimon	Antimonoxyd
Schwefelalkalimetall,	Schwefelantimon,	Alkali.

Die Auflösung in kochendem Wasser enthält eine gröfsere Portion Schwefelantimon, als sie in der Kälte zurückbehalten kann; es wird ferner von dem heifsen Wasser eine gewisse, obwohl sehr kleine, Portion Antimonoxyd-Alkali aufgelöst, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man mithin einen Niederschlag, welcher ein Gemenge ist von vorwaltendem unlöslichen Schwefelantimon-Schwefelalkalimetall mit geringen Portionen Kermes, dessen Entstehung durch das aufgelöste Antimonoxyd bedingt ist.

Hätte sich also die Antimonleber vollkommen im Wasser aufgelöst, enthielte mithin die Auflösung alles gebildete Antimonoxyd, so würde man beim Kochen an der Luft einen wahren Kermes erhalten haben; aber es bleibt hierbei stets ein Rückstand, welcher $^{99}/_{100}$ des entstandenen Antimonoxyds enthält, und das erhaltene Präparat muss in demselben Verhältniss von dem eigentlichen Kermes in seinem Oxydgehalt verschieden seyn, als dieser Rückstand mehr oder weniger beträgt.

Verhalten des Schwefelantimonhydrats zu Antimonoxyd auf nassem Wege. Beide Materien besitzen zu einander eine ausgezeichnete Verwandtschaft; feucht zusammengebracht entstehen mehrere Verbindungen, verschieden in ihrer Beschaffenheit und in ihrer Zusammensetzung von dem Kermes. Bringt man zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung von Schwefelantimon in Schwefelkalium frisch niedergeschlagenes Algarothpulver, so verwandelt sich dies augenblicklich in eine braune Verbindung von Oxyd mit Schwefelantimon; dasselbe geschieht, wenn man Schwefelantimonhydrat in einer verdünnten Auflösung von Antimonchlorür vertheilt und nachher Wasser zusetzt, bis dass sich anfängt Oxyd niederzuschlagen. Die Verbindung, welche hier entsteht, ist gelb. Man hat beide lange Zeit, und auch jetzt noch, mit dem *Crocus Antimonii* verwechselt; allein letzterer enthält 30 — 36 pCt. Antimonoxyd-Alkali, welches in den erwähnten Verbindungen fehlt.

Verhalten des Schwefelantimons zu anderen Oxyden. Das gewöhnliche Schwefelantimonsulfür, mit Kalk, Baryt oder Strontian zusammengeglüht, wird auf eine ähnliche Weise zerlegt, wie bei Behandlung mit fixen und kohlensauren Alkalien; es bilden sich Verbindungen von Antimonsulfür mit Schwefelcalcium, Baryum, Strontium, und auf der andern Seite von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Diese Verbindungen sind im Wasser unlöslich.

Schmilzt man Bleioxyd im Ueberschuss mit Antimonsulfür zusam-

Digitized by Google

men, so entwickelt sich schweflige Säure, es entsteht Antimonoxyd und metallisches Blei; ist das Antimonsulfür im Ueberschuss vorhanden, so schmilzt es mit dem Bleioxyd ohne Abscheidung von Metall zusammen. Mit Manganhyperoxyd unter denselben Umständen behandelt, erhält man unter Entwicklung von schwefliger Säure Gemenge von Antimonoxyd mit Manganoxydul.

Mit salpetersaurem Kali oder Natron geglüht, wird das Schwefelantimon mit grofser Heftigkeit oxydirt; unter einer Feuererscheinung schmilzt die Mischung mit Aufschäumen und wird, wenn die Verbrennung vollendet ist, wieder trocken und die Masse weifs, wenn das Schwefelantimon rein von fremden Metallen war. Nimmt man weniger Salpeter, als zur vollständigen Verbrennung gehört, z. B. auf 10 Th. Antimon weniger als 14 Th. Salpeter, so bleibt eine Doppelverbindung von Schwefelkalium, Schwefelantimon und Antimonoxyd. Je nach dem Verhältniss an Salpeter, enthält die verbrannte Masse Antimon-, antimonige Säure, Antimonoxyd und Schwefelsäure, verbunden mit Kali. Bei einem Verhältniss von 10 Th. Schwefelantimon auf 17 Th. Salpeter ist Sauerstoff genug vorhanden, um allen Schwefel in Schwefelsäure und alles Antimon in Antimonsäure zu verwandeln; setzt man dieser Mischung vor der Verpuffung noch 4 Th. kohlensaures Kali zu, so bleiben die gebildeten Säuren als neutrale Salze in der verbrannten Mischung.

Schwefelantimon mit schwefelsaurem Bleioxyd zusammengeschmolzen zerlegt dieses Salz unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Antimonoxyd. Hierbei wird meistens eine gewisse Quantität Bleioxyd zu Metall reducirt. *J. L.*

Antimonsulfür, Verhalten zu Schwefelmetallen.

Das Schwefelantimon verbindet sich mit allen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen, in denen es die Rolle einer schwachen Säure spielt. Eine grofse Menge dieser Verbindungen kommt in der Natur kristallisirt vor; hierher gehören: der Haidingerit, eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefeleisen in bestimmten, aber wechselnden Verhältnissen, verschiedene Fahlerze, Nickelspiefsglanzerz, Rothgültigerz etc.

Die wichtigsten chemischen Verbindungen des Antimonsulfürs sind die mit den niedrigsten Schwefelungsstufen der Alkalimetalle, die sogenannten Antimonlebern, Spiefsglanzlebern, *Hepar Antimonii*. Gemengt mit Oxyd in wechselnden Verhältnissen erhält man sie beim Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefelantimon, oder von metallischem Antimon mit schwefelsaurem Kali; frei von Oxyd werden sie erhalten, wenn schwefelsaure Alkalien mit Schwefelantimon und Kohle, oder kohlensaure Alkalien mit Schwefel, Schwefelantimon und Kohle, oder Antimonpersulfid-Natrium mit metallischem Antimon zusammengeschmolzen werden.

Alle diese Antimonlebern sind sehr leichtflüssig, an der Luft zerfliefslich oder unveränderlich, je nach der Menge des alkalischen Schwefelmetalls, was mit Schwefelantimon verbunden ist; sie sind im Wasser mehr oder weniger löslich, wenn das Gewichtsverhältniss des Schwefelantimons zu Alkalisulfür kleiner ist, wie 2 : 1; sie sind unlöslich, wenn das erstere gröfser ist.

Im geschmolzenen Zustande sind die Antimonlebern schwarz oder schwarzbraun, kristallinisch; ihre Auflösungen, mit gepulvertem Schwe-

Digitized by Google

felantimon gekocht, lösen eine neue Quantität davon auf, welche sich beim Erkalten als flockiger Niederschlag, eine Verbindung von Schwefelantimon mit dem Alkalisulfür, abscheidet.

Aus diesen Auflösungen schlagen Säuren, Antimonsulfür auf nassem Wege (s. d. Art.), nieder; auf eine ähnliche Art verhält sich kohlensaures Ammoniak. Doppelt kohlensaure Alkalien schlagen sogleich unlösliches Schwefelantimon-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium nieder; mit gewöhnlichen kohlensauren Alkalien vermischt, bleibt die Auflösung anfangs klar, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer zitternden Gallerte, welche die nämliche Verbindung enthält. Dasselbe geschieht, wenn die mit Antimonsulfür gesättigte Auflösung der Lebern in Wasser mit vielem kalten Wasser verdünnt wird. An der Luft verändert sich die Auflösung der Antimonlebern ausnehmend schnell (s. S. 441), es entsteht eine Antimonpersulfid-Verbindung, und es scheidet sich eine Portion Antimonsulfür in Gestalt brauner, metallisch-glänzender Häute oder als Pulver ab. *J. L.*

Antimon, Verhalten vor dem Löthrohre. Das Verhalten des Metalls ist S. 417 erwähnt. Die Oxyde des Antimons lösen sich im Borax in grofser Menge auf und geben ein durchsichtiges, schwach gelbliches Glas; in der Reductionsflamme wird das Glas grau und undurchsichtig von dem Metall, was sich damit mengt. Mit Phosphorsalz geben sie durchsichtige, farblose Gläser; bei einem Eisengehalt nehmen sie eine rothe Farbe an, welche im Oxydationsfeuer und bei Zusatz von Zinn verschwindet; mit Soda geben sie in der Hitze farblose Gläser, welche beim Erkalten undurchsichtig und weifs werden; auf der Kohle reducirt sich das Oxyd; die antimonige Säure verfliegt in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben; bei Gegenwart von Alkali giebt sie ebenfalls Metallkugeln. *J. L.*

Antiphlogistisches System. So nannte man früher die von Lavoisier begründete, mit einigen Berichtigungen und Erweiterungen noch heute die Basis der theoretischen Chemie ausmachende Lehre, im Gegensatz zum Systeme von Stahl. Man nannte sie so, weil sie diesem letzteren in allen Dingen schnurstracks widerspricht, z. B. die Metallkalke für Sauerstoffverbindungen, also für zusammengesetzt, die Metalle dagegen für einfach erklärt, während das Stahl'sche System lehrt, die Metallkalke seyen einfach und die Metalle zusammengesetzt, nämlich Verbindungen dieser Kalke mit einem Stoffe Namens Phlogiston. Seitdem die Nichtigkeit dieses nur in der Einbildung bestandenen Stoffs, und damit auch die Unhaltbarkeit des ganzen darauf gegründeten Systems mehr als hinlänglich bewiesen worden ist, hat die richtige Theorie der Chemie auch aufgehört, antiphlogistisch zu heifsen. S. Chemie. *P.*

Antiseptica s. fäulnisswidrige Mittel.

Anziehung, chemische, s. Verwandtschaft.

Apatit (d. h. Trügling, von ἀπατάω, ich betrüge, täusche, weil sich die Mineralogen lange hinsichtlich der Bestimmung dieses Minerals getäuscht; Spargelstein; Moroxit. — *Chaux phosphatée. — Phosphate of Lime*). Ein Mineral, welches nicht selten in schönen Kristallen erscheint, die sich auf eine regelmäfsige 6seitige Säule beziehen

Digitized by Google

lassen; daher ins rhomboëdrische oder drei- und eingliedrige System gehörend. Es findet sich aber auch massig, mit blättrigem, faserigem, körnigem, selbst dichtem Gefüge. Es ist farblos, oder nur zufällig grau, blau, grün, gelb, hellbraun, rosenroth u. s. w. gefärbt; seine Härte fällt zwischen die des Flussspaths und des Feldspaths; sein specifisches Gewicht ist = 3,17 bis 3,25. Im Bruche ist es muschlig. Strich und Pulver sind weifs. Vor dem Löthrohre schmilzt es sehr schwierig zu farblosem, durchscheinendem Glase.

Kristallisirter Apatit findet sich vorzugsweise im Urgebirge, so auf dem Gotthard, im Salzburgischen, zu Ehrenfriedersdorf in Sachsen, Schlackenwalde in Böhmen, Snarum und Arendal in Norwegen, in England, Spanien u. s. w.

Eine massige Varietät mit traubiger und nierenförmiger Aufsenfläche und strahlig-faserigem Gefüge, welche, wegen ihrer Phosphorescenz, den Namen Phosphorit führt, findet sich theils auf Zinnsteingängen, wie zu Schlackenwalde, theils auch im secundären Gebirge, wie zu Amberg in Baiern, häufig im Flötzkalk.

Die chemische Zusammensetzung der Apatite wird, nach G. Rose (Pogg. Ann., Bd. IX. S. 185.), im Allgemeinen durch die Formel:

$$Ca\,(F_2, Cl_2) + 3\,(3\,CaO\,.\,P_2O_5)$$

ausgedrückt. Fluor und Chlor können, als isomorphe Körper, einander im ersten Gliede ersetzen, und daher in ganz unbestimmten Verhältnissen vorkommen. Fehlte das Chlor gänzlich, so würde man einen Fluorapatit haben, bestehend aus 7,69 Fluorcalcium und 92,31 basisch phosphorsaurem Kalk; fehlte dagegen das Fluor gänzlich, so hätte man einen Chlorapatit, bestehend aus 10,62 Chlorcalcium und 89,38 basisch phosphorsaurem Kalk.

Zu der ersteren Klasse gehören die Apatite vom Gotthard, von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, von Faldigl in Tyrol und vom Greiner daselbst, die nur eine unbedeutende Spur von Chlor enthalten. Fluorfreie Apatite hat man bis jetzt noch nicht aufgefunden. Die meisten enthalten Fluor und Chlor zugleich. So die von Arendal und Cabo di Gata in Spanien (0,801 und 0,885 pCt. Chlorcalcium). Den gröfsten Gehalt an Chlorcalcium besitzt der Apatit von Snarum in Norwegen (4,28 Chlorcalcium, 4,59 Fluorcalcium und 91,13 basisch phosphorsaurem Kalk), so dass er sich ansehen lässt als bestehend aus 40,30 Chlorapatit und 59,70 Fluorapatit.

Die Zusammensetzung des Apatits ist nur ein specieller Fall von einer allgemeineren, die ausgedrückt wird durch die Formel:

$$R\,(F_2, Cl_2) + 3\,(3\,RO + P_2O_5, As_2O_5)$$

worin R ein Radikal bedeutet, das, nach den bisherigen Erfahrungen, sowohl Calcium als Blei seyn kann, und worin nicht blos Fluor und Chlor, sondern auch Phosphorsäure und Arseniksäure einander vertreten können. Diese Formel umfasst auch die Zusammensetzung der Grünbleierze, die mit dem Apatit isomorph sind.

Ein dem Apatit verwandtes, aber bisher noch nicht zerlegtes Mineral ist der Herderit. *P.*

Aphlogistische Lampe, flammlose Lampe, ist eine Anwendung der von H. Davy bei Gelegenheit seiner Sicherheitslampe entdeckten merkwürdigen Eigenschaft des Platins, Gase bei einer niedrigeren Temperatur, als zu ihrer flammenden Verbrennung erfor-

Digitized by Google

derlich ist, mit einander zu verbinden, so dass im Fortgange dieses Verbindungsprocesses zwar das Platin, wenn es massiv, als Blech oder Draht, angewandt wird, zum Glühen kommt, das Gasgemisch aber nicht in Flammen ausbricht. Man gewahrt diese Eigenschaft am leichtesten, wenn man einige Tropfen Aether in ein kaltes, oder einige Tropfen Alkohol in ein erwärmtes Fläschchen giefst, und darauf in den mit atmosphärischer Luft gemengten Aether- oder Alkoholdampf einen zuvor an einer Lichtflamme erwärmten Platindraht einführt. Augenblicklich wird derselbe glühend, und bleibt es, so lange vom Gasgemisch hinreichend vorhanden ist (Gilb. Ann., Bd. 56. S. 242.).

Zur Anfertigung einer aphlogistischen Lampe bildet man zunächst aus etwa 0,01 Zoll dickem Platindraht, durch Aufwickelung um ein rundes Stäbchen, einen hohlen Drahtcylinder von etwa 12 Windungen, und schiebt nun denselben auf den gerade hineingehenden Docht einer einfachen Weingeistlampe, so dass etwa 8 Windungen über diesen hinausragen. Dann zündet man die Weingeistlampe an und lässt sie einige Zeit brennen, damit der Platindraht bis zum Glühen erhitzt, und die Verdampfung des Alkohols eingeleitet werde. Bläst man nun die Flamme aus, so fährt der Platindraht fort zu glühen, so lange noch Alkohol in der Lampe vorhanden ist. Man hat diese Lampe als Nachtlampe vorgeschlagen. Dazu ist sie aber nicht geschickt; denn wenn sie auch hinreichend Licht entwickelt, so verbreitet sie doch den Geruch der Aldehydsäure (s. diese) oder sogenannten Lampensäure, der, wenn nicht durch künstliche Vorrichtung entfernt, sehr lästig wird. Wendet man Aether statt des Alkohols an, so erblickt man im Dunkeln über dem glühenden Platindraht ein phosphorisches Leuchten, das zwar auch als eine Verbrennung, aber als eine Verbrennung anderer Art als die gewöhnliche, betrachtet werden muss. S. Verbrennung. *P.*

Aphrit (Schieferspath. — *Chaux carbonatée nacrée.* — *Schieferspar*). Ein schiefrigschaaliger, perlmutterglänzender Kalk (kohlensaurer Kalk) der sich sparsam auf Lagern und Gängen im älteren Gebirge, so namentlich zu Kongsberg, Cornwall u. s. w. vorfindet. Der Schaumkalk (Schaumerde), ein kieselerde- und eisenoxydhaltiger kohlensaurer Kalk, führt auch den Namen: zerreiblicher Aphrit.

Aphrizit (Gemeiner Schörl. — *Turmalin noir.* — *Common Schörl*). So hat Andrada den schwarzen, in niedrigen Säulen kristallisirten Turmalin von Krageroe in Norwegen genannt, den er für eine besondere Species hielt. *P.*

Aphronitrum (*Aphronatrum*) nannten die Alten ein aus Mauern ausblühendes und dieselben reifartig überziehendes Salz, das vermuthlich eben so verschiedenartig war, als unser sogenannte Mauersalpeter, der meistens aus schwefelsaurer Bittererde, schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Natron, selten aus salpetersaurem Kalk oder salpetersaurem Kali besteht. *P.*

Apirin. Eine angebliche Salzbasis, die Bizio im Kern von *Cocos lapidea* entdeckt haben will, und so nennt, weil die Auflösungen ihrer Salze sich bei Erwärmung trüben. Man soll sie als weifses, geruch- und geschmackloses, wenig im Wasser lösliches Pulver erhalten, wenn man das, was Salzsäure dem zerriebenen Kern entzogen, durch Ammoniak

Digitized by Google

niederschlägt. Die ganze Untersuchung ist sehr verdächtig (*Journ. de chim. med., T. IX. p.* 595. Berzelius's Jahresber., Nro. 14. S. 271.).
P.

Aplom s. Granat.

Apoll's Thränen, bei den Dichtern der Alten, der Bernstein. *P.*

Apophyllit (Ichthyophthalm; Albin. — *Apophyllite*). Ein Mineral, welches in Kristallen erscheint, die zum pyramidalen oder viergliedrigen Systeme gehören, deren Grundform nämlich ein Quadratoctaëder, das 104° 2′ in den Endkanten und 121° 40′ in den Seitenkanten misst. Senkrecht zur Hauptaxe des Octaëders vollkommen spaltbar. Selten findet es sich massig, und dann von blättrigem Gefüge. Es ist härter als Flusspath, hat ein specifisches Gewicht = 2,3 bis 2,5; ist farblos, nur zufällig gelblichgraulich, röthlichweifs bis fleischroth gefärbt, glas- bis perlmutterglänzend und durchsichtig bis durchscheinend.

Der Apophyllit findet sich in den Blasenräumen mehrer Mandelsteine, Basalte und Klingsteine; so zu Aussig in Böhmen (hier der, seiner weifsen Farbe wegen, sogenannte Albin), auf der Seifser Alp in Tyrol, den Faröern, der Insel Sky. Seltener ist er im Gneus, wie zu Utoe, bei Stockholm, u. s. w., im Uebergangsgebirge, wie zu Andreasberg am Harz.

Vor dem Löthrohr zerblättert er sich zunächst (daher sein Name, von *ἀποφυλλίζειν*, entblättern), schwillt dann auf, und schmilzt zuletzt zur klaren Perle.

In dem von den Faröern (Brewster's Tesselit) und dem von Utö fand Berzelius (Edinb. philos. Journ., Bd. VII. S. 1.):

	Faröer	Utö
Kieselsäure . . .	52,38	52,13
Kalk	24,98	24,71
Kali	5,37	5,27
Flusssäure . . .	0,64	0,82
Wasser	16,20	16,20

welche Zusammensetzung, mit Ausnahme der Flusssäure, von der noch ungewiss, wie sie eigentlich in dem Minerale enthalten ist, der Formel entspricht: $KO . 2SiO_3 + 8(CaO . SiO_3) + 16\,aq.$ *P.*

Aposepedin (von *απο* und *σηπεδων*, Fäulniss). Ein Product der Fäulniss der Käse; von Proust, der es entdeckt, sehr ungeeignet Käseoxyd (*Oxyde caséeux*) genannt (*Annal. chim. phys., T. X. p.* 40.); von Braconnot näher untersucht (*Annal. chim. phys., T. XXXVI. p.* 159.).

Darstellung. Drei Theile wohl abgetropften frischen Käses, wie man ihn durch freiwilliges Gerinnen abgerahmter Kuhmilch bekommt, rührt man in vier Theile Wasser ein und lässt ihn damit in einem offenen Gefäfse bei 20 bis 25° C. einen Monat lang stehen. Die nun weniger als früher stinkende Masse wird auf ein wollenes Tuch gebracht, und die abgeseihte Flüssigkeit (die sauer ist und sehr widrig riecht, aber nicht von Schwefelwasserstoff, sondern von einem eigenthümlichen flüchtigen Körper) erstlich erhitzt, dann von dem Ausgeschiedenen (Käsestoff und phosphorsaurer Kalk) durch Filtriren abgesondert, und nun bis zur Syrupdicke eingedunstet, worauf sie beim Erkalten zu einer körnigen,

Digitized by Google

honigartigen, röthlichen Masse von bitterm und salzigem Geschmack erstarrt. Diese Masse wird nun mit Alkohol von 37° Baumé kalt behandelt. Das Aufgelöste ist das, was Proust für käsesaures Ammoniak ausgab (s. Käse, Käsesäure), das Ungelöste dagegen Aposepedin, aber noch unrein. Um es rein zu erhalten, löst man es, nach Abwaschen mit Alkohol, in siedendem Wasser, setzt Thierkohle hinzu, filtrirt, stellt es durch Abdampfen wieder dar, und wiederholt diese Operation, bis man es vollkommen weifs erhalten hat.

Eigenschaften. So dargestellt, ist es rein weifs, geruchlos, bitter und nach getrocknetem Fleische schmeckend, zwischen den Zähnen knirschend, leicht zu pulvern und specifisch leichter als Wasser. Es verbrennt ohne Rückstand. In einer an beiden Enden offenen Röhre erhitzt, wird es zum Theil zersetzt, zum Theil unzersetzt sublimirt, und dieses Sublimat verhält sich bei abermaliger Erhitzung eben so. In einer Retorte erhitzt, sublimirt nichts unzersetzt, sondern es gehen über ein Oel von talgiger Consistenz und eine ammoniakalische Flüssigkeit, die kohlensaures Ammoniak und wasserstoffschwefliges Schwefelammonium enthält. Bei 22° C. löst es sich in 14 Th. Wasser und kristallisirt daraus bei freiwilliger Abdampfung in Dendriten; länger aufbewahrt, geht die Lösung in stinkende Fäulniss über. In kaltem Alkohol nur wenig löslich, in siedendem mehr, und daraus beim Erkalten als ein leichtes, nach dem Trocknen der Magnesia ähnliches, Pulver sich abscheidend.

Die wässerige Lösung wird nicht gefällt von Alaun und von schwefelsaurem Eisenoxyd, dagegen von Bleiessig, und auch von Galläpfelaufguss in weifsen Flocken, die sich aber in einem Ueberschuss des Fällmittels wieder lösen. Von Chlorwasserstoffsäure wird es reichlicher als vom Wasser gelöst, und beim Erkalten wieder abgesetzt; von Salpetersäure in eine bittere Substanz und ein gelbes Oel verwandelt, nicht aber in Oxalsäure. Eine Zuckerlösung wird von dem Aposepedin nicht in Gährung gesetzt. Analysirt ist es noch nicht; es enthält indess, wie zu ersehen, Stickstoff und Schwefel.

Das Aposepedin findet sich in altem Käse und, wie Braconnot vermuthet, in der Ausleerung vom schwarzen Erbrechen. *P.*

Apothema nennt Berzelius den Absatz, der sich bei Zutritt der Luft aus der Auflösung von Pflanzenextracten ausscheidet, und in welchen diese, bei wiederholtem Abdampfen an der Luft, Wiederauflösen, Abfiltriren des Ausgeschiedenen und abermaligem Abdampfen der Flüssigkeit, zuletzt gänzlich übergehen, bis auf Zucker, Gummi und Salze, wenn sie darin vorhanden waren. Es ist dieselbe Substanz oder dieselbe Klasse von Substanzen, welche man für gewöhnlich oxydirten Extractivstoff nennt, aber mit Unrecht, da, nach De Saussure's Versuchen, der Sauerstoff der Luft beim Abdampfen der Lösung eines sogenannten Extractivstoffs nicht mit diesem in Verbindung tritt, sondern Kohlensäure mit einem Theil seines Kohlenstoffs bildet, einen Theil seines Sauerstoffs und Wasserstoffs zur Wasserbildung veranlasst, und so den Absatz nicht reicher an Sauerstoff, sondern reicher an Kohlenstoff macht. Der Extractiv-Absatz hat alle Eigenschaften des Moders (s. diesen), mit dem er daher für identisch zu nehmen ist. *P.*

Apparat (Geräthschaft, Geräth) heifst im Allgemeinen jede zur Ausführung einer chemischen Arbeit erforderliche, mehr oder weni-

Digitized by Google

ger zusammengesetzte Vorrichtung, während eine solche von einfacherer Art Instrument (Werkzeug) genannt zu werden pflegt. Die Retorte ist ein Instrument; verbunden mit einer Vorlage stellt sie einen Apparat dar. Der Apparate giebt es im Grunde so viele, als chemische Operationen, und häufig sogar mehre für eine solche. Auch stellt der experimentirende Chemiker dieselben meist für jeden Fall anders zusammen, wie es seine Absichten und Bedürfnisse gerade erheischen. Die Apparate werden daher am zweckmäfsigsten bei den einzelnen Operationen beschrieben, oder unter den Namen, welche sie nach diesen bekommen haben. *P.*

Appert's Methode. Ein von dem Koch und nachmaligen Conditor Appert in Paris gegen das Jahr 1810 bekannt gemachtes Verfahren *), Substanzen organischen Ursprungs ohne alle Verderbniss jahrelang aufzubewahren, darin bestehend, dass man solche in eine Flasche bringt, diese luftdicht verschliefst und hierauf eine gewisse Zeit der Siedhitze des Wassers aussetzt. Glasflaschen, die man hiezu anwenden will, müssen überall gleich stark und gut gekühlt seyn, damit sie beim Erhitzen nicht zerspringen, auch muss ihre, nach Erforderniss mehr oder weniger weite, Mündung konisch zulaufen, damit der Pfropfen gut schliefsen könne. Statt ihrer können auch Blechflaschen genommen werden. Sollen Flüssigkeiten (z. B. Most, leicht verderbliche Weine, Biere) auf diese Weise aufbewahrt werden, so dürfen sie die Flaschen nur bis etwa drei Zoll vom Pfropfen anfüllen; feste Substanten, wie Fleisch, Früchte, Gemüse, zubereitete Speisen u. s. w., können es bis auf zwei Zoll; mehr gefüllt, würden die Flaschen bei der Erhitzung, durch die Ausdehnung der eingeschlossenen Substanzen, zersprengt werden. Alles hängt vom guten Verschluss der Flaschen ab. Daher müssen gesunde Pfropfen gewählt, dieselben vorher in warmem Wasser eingeweicht, dann fest in die konische Mündung der Flaschen eingeschlagen, und hierauf mit Eisendraht kreuzweise überbunden werden. So verschlossen, stellt man die Flaschen auf eine weiche Unterlage, z. B. eine Strohmatte, in einen Kasten, und füllt diesen mit Wasser, so jedoch, dass es nicht bis zu den Pfropfen der Flaschen hinaufreicht. Dann bringt man das Wasser zum Sieden und erhält es darin eine kürzere oder längere Zeit, je nach der Natur der eingeschlossenen Substanz. Erbsen verlangen zwei Stunden, Bohnen eine Stunde, bereits über dem Feuer gewesene Fleischspeisen drei Viertelstunden, eingedickte Pflanzensäfte zwei Minuten Sieden. Wendet man Glasflaschen an, so ist es gut, eine jede in ein Säckchen von grober Leinewand zu stecken, das am Halse zugezogen werden kann. Man verhütet dadurch das Zerstofsen derselben und kann sie, wenn sie zersprungen oder zerstofsen sind, leicht herausheben.

Was die Theorie dieser Aufbewahrungsmethode betrifft, so ist sie noch nicht ganz im Reinen. Gay-Lussac, der in der Luft einer Appert'schen Flasche keinen Sauerstoff fand, glaubt, dass beim Erhitzen vegetabilischer und mineralischer Substanzen in einer solchen Flasche der Sauerstoff zu einer neuen Verbindung absorbirt wird, die

*) Ins Deutsche übersetzt: Appert's Kunst, alle thierischen und vegetabilischen Nahrungsmittel mehre Jahre vollkommen geniefsbar zu erhalten. Coblenz, 1810.

Digitized by Google

nicht mehr der Gährung oder der Faulung fähig ist, oder die durch die Hitze nach Art des Eiweifses gerinnt (*Ann. de chim., T. 76. p. 245.*).

Verliert also ein Theil der Substanz, durch die vereinte Wirkung des absorbirten Sauerstoffs und der Hitze, ihre Faulungsfähigkeit, so kommt die Methode auf eine Einschliefsung des Restes in Stickgas zurück. Weiteres darüber unter Fäulniss, Fäulnisswidrige Mittel, Gährung.

Das Appert'sche Verfahren ist übrigens sowohl von seinem Urheber selbst, als später in England mit Nutzen im Grofsen ausgeübt.

P.

Apyre. Ein vermeintliches Alkali, welches Brugnatelli in dem Harne oder der Blasensteinsäure gefunden haben will, nach Döbereiner aber nichts ist, als phosphorsaure Bittererde und phosphorsaurer Kalk (Gilb. 67. 335.) — Sonst heifst *apyre* (franz.), *apyrus* (latein.), feuerfest. *P.*

Apyrit (Rubellit; Sieberit. — *Tourmaline apyre. — Red tourmaline*). Eine pfirsichblüth-, rosenkarmin-, rubin- und hyacinthroth gefärbte Abart des Turmalins.

Aqua Binelli. Ein aus Italien stammendes Geheimmittel; nach seinem Entdecker, Dr. Fedele Binelli aus Piemont, so benannt, welches als blutstillendes Mittel einen ansehnlichen Ruf genoss, nachdem es von der königl. Akademie zu Turin und einer Commission von Aerzten zu Neapel auf seine Wirksamkeit geprüft worden und günstige Resultate gegeben hatte. Nach Binelli's im Jahre 1827 erfolgten Tode kam sein Geheimniss in den Besitz des Gaetana Pironti und Andrea Ferrara, deren Präparate ebenfalls einer amtlichen Prüfung unterworfen wurden. Durch den Geheimenrath und Prof. v. Graefe in Berlin wurde dieses Arcanum zuerst im Jahre 1831 in Deutschland bekannt. Zu Neapel ward es unter dem Namen *Aqua balsamica arterialis Binelli* verkauft. Als blutstillendes Mittel sollte es eine schnelle Wirkung äufsern. Man rühmte diesem Wasser die ausgezeichnetsten Eigenschaften nach, sowohl bei äufserlicher als innerlicher Anwendung (Buchner's Repertor., 1833, Bd. XLIV. Hft. I. — Kleinert's Repertor., Dec. 1833, S. 152.)

Der hohe Preis des Mittels stellte seiner allgemeinen Anwendung Hindernisse entgegen (da z. B. in Berlin das Pfund auf 20 Thaler zu stehen kam), ward aber auch Veranlassung zu mehrfachen Versuchen, dasselbe darzustellen, weshalb verschiedene Untersuchungen mit selbigem vorgenommen wurden. — Berzelius, welcher auf Graefe's Wunsch darüber Versuche unternommen hatte, erklärte: »dass ein eigenthümlicher flüchtiger, ihm bis dahin nicht vorgekommener, Körper, dessen Abscheidung ihm nicht gelungen, darin enthalten, und dass es zwar im Geruche dem Dippel'schen Oele einigermafsen ähnlich sey, auch Spuren von Ammoniak enthalte, aber doch davon sich wesentlich unterscheide, indem es an der Luft sich nicht bräune, wie das thierische Brenzöl; indessen wäre es möglich, dass das Binelli'sche Mittel ein aus thierischen Substanzen dargestelltes Pyritonid sey« (v. Graefe's und v. Walther's Journal für Chirurgie und Augenheilkunde, Bd. XVII. Hft. 4. S. 650; und Annalen der Pharmacie, Bd. V., Hft. 2. S. 230.).

Ein ähnliches Resultat gaben die Untersuchungen von Lindes,

Digitized by Google

Schweigger-Seidel und Anderen; es gelang bei keiner, eine wäg- oder greifbare Substanz daraus zu isoliren, und Alle, die sich damit beschäftigten, erklärten es für ein destillirtes Wasser mit einem aufserordentlich geringen Gehalt einer empyreumatischen Substanz, ähnlich der *Aqua empyreumatica* (Jahrb. d. Chem. u. d. Phys., 1833, S. 117) und der *Aqua fuliginis*.

Nachdem der Enthusiasmus für die Vortrefflichkeit des Binelli'schen Wassers etwas nachgelassen, fanden ruhige Prüfer, dass die *Aqua Binelli* in ihren Wirkungen von denen des gewöhnlichen kalten Wassers nicht zu unterscheiden, und nicht beifälliger fiel das Resultat der Prüfung dieses Mittels durch eine Commission der Medicinalbehörde in Berlin aus. Auch Simon fand in den Wirkungen des gedachten Geheimmittels keine Vorzüge vor denen des blofsen kalten Wassers. (*C. J. F. Simon Dissert. inaug. de aqua Binelli et Kreosoti virtute styptica, Berolini*; auch Rust's Magazin für die gesammte Heilkunde, Bd. XL.) Prof. Schulz in Berlin wollte eine Mischung aus 2 Drachmen Tabacksöl (Tabacksschmurgel der Pfeifen) und einigen Tropfen Thieröl mit 8 Unzen destillirten Wassers von gleicher Wirksamkeit gefunden haben, als das Binelli'sche Wasser (Berliner Jahrb. d. Pharm., Bd. XVIII. S. 141 — 144.). Aehnliche Erfahrungen sind vom Apotheker Mayer in Baireuth, auch im Krankenhause zu München von den Drs. Müller und Reiter gemacht worden; ein concentrirtes Tabacksdecoct soll ähnliche Wirkungen gezeigt haben. Prof. Buchner hat statt der Anwendung des unreinlichen und in manchen Fällen gefährlichen Tabacksschmurgels den Gebrauch eines durch trockne Destillation aus den Tabacksblättern dargestellten Brandöls empfohlen. Martius hat darauf aufmerksam gemacht, dass die in der Originalgebrauchsanweisung empfohlene unzenweise innerliche Anwendung doch darauf hinweise, dass das Binelli'sche Mittel kein Gemisch von Tabacksöl und dergleichen seyn könne (Buchner's Repertor., Bd. XLVI. Hft. 1 u. 3. S. 284 u. 496.). Davy in Malta sah ebenfalls keine sonderliche Wirkung von der *Aqua Binelli*, und fand es dem Theerwasser ähnlich (Medicin.-chirurg. Journalistik des Auslandes, Aug. 1833, S. 106.). Buchner führt noch einige mit dem Geheimmittel angestellte chemische Prüfungen an: »Alle sinnlichen Merkmale deuten darauf hin, dass die Erfindung des Arcanums nur rohe Empirie, keineswegs aber von wissenschaftlichen Gründen geleitet worden und dass darin kein oder nur sehr wenig Kreosot vorhanden seyn möge, und dass das Mittel auf die Weise bereitet zu seyn schiene, dass man den Saft verschiedener Wundkräuter, z. B. von *Hb. Plantaginis, Acetosellae, Hyssopi, Millefolii, Rutae, Majoranae, Menthae, Roris marini Salviae* u. dgl. auspresse und ohne Zusatz von Wasser und Weingeist destillire, bis der Rückstand sich zu verkohlen anfange.« In der That sind solche Mittel in Italien längst bekannt, wie z. B. die *Aqua del carcerati di Roma*, *Aqua styptica* oder *vulneraria Clementina*, welches Mittel durch Auspressen des frischen Saftes aus *Hb. Majoranae, Saniculi, Verbenae, Sedi majoris, Pimpinellae alb., Millefolii, Bryoniae* und *Mari veri* und Vermischen dieses Saftes, zu 25 Unzen, mit 6 Unzen Kochsalz, 6 Unzen Pottasche, 4 Unzen Weinstein, $1^1/_2$ Unzen Aloe und 1 Unze Essig und Destillation bis zur Trockne bereitet wird, nachdem es zuvor 24 Stunden gestanden hat. Der trockne Rückstand wird zu Pulver gerieben, in die Destillirblase zurückgebracht, mit dem ersten Destillate

Digitized by Google

übergossen und dreimal auf diese Weise verfahren (Buchners Repertor., Bd. XLVI., S. 496.).

Das von L. F. Blei dargestellte wässerige Destillat der Braunkohlen von Preufslitz dürfte, nach dem Verhalten gegen Reagentien, seinem Geruch, Geschmack und geringen Kreosotgehalt, ebenfalls die *Aqua Binelli* ersetzen können (Buchner's Repert., Bd. XLVIII. S. 64.). —

B.

Aqua fortis (*Eau forte.* — Scheidewasser). Trivialname für die im Handel vorkommende, meist Salzsäure haltende, verdünnte Salpetersäure; ihr specifisches Gewicht schwankt von 1,19 bis 1,48, und je nachdem sie der einen oder anderen Gränze näher liegt, heifst sie einfaches oder doppeltes Scheidewasser (*Aqua fortis simplex seu duplex*). *P.*

Aquamarin nennt man eine meergrüne Abart des Berylls; doch führen auch die blasbläulich- und meergrünen Topase bei den Juweliren diesen Namen.

Aqua reginae (Königinnenwasser). So hat man ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, oder ein mit $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ seines Gewichts an Salpeter versetztes Vitriolöl genannt, welches der Engländer Keir zur Auflösung des Silbers (ehemals Königin der Metalle genannt) und dessen Scheidung von Kupfer und anderen Metallen im Grofsen anwandte (Crell's chem. Ann., 1791, Bd. II. S. 215 und 339.). *P.*

Aqua regis (Königswasser; Goldscheidewasser. — *Acide nitromuriatique*). Mit diesem Namen bezeichnet man das Hauptauflösungsmittel des Goldes, das man früher als den König der Metalle betrachtete. Es ist ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (sog. Doppelt-Scheidewasser) mit 3 bis 4 Th. concentrirter Salzsäure. Diese Flüssigkeit färbt sich schnell gelb; beim Erwärmen entwickelt sich Chlorgas und salpetrige Säure, und diese Zersetzung dauert so lange fort, bis eine der Säuren in der Mischung vollkommen zerstört ist. Man hat gefunden, dass die Zersetzung beider Säuren, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur gemischt worden sind, aufhört, wenn das Totalvolum der Mischung mit Chlorgas gesättigt ist; in einem verschlossenen Gefäfse erfolgt also keine weitere Zersetzung, und Salzsäure und Salpetersäure finden sich unzersetzt neben einander; in einem offenen Gefäfse verdunstet eine gewisse Quantität Chlor, und es tritt eine gleiche Quantität neugebildetes an seine Stelle. Dasselbe findet Statt, wenn man Metalle oder andere Körper in diese Säure bringt, welche ausgezeichnete Verwandtschaft zum Chlor haben; sie lösen sich darin auf, indem sie das freie Chlor binden, und veranlassen immer wieder eine neue Chlorbildung und somit eine fortgehende Auflösung des Metalls. Daraus ergiebt sich denn bei der Anwendung dieser Flüssigkeit und Auflösung von Metallen die Regel, dass die Erwärmung eine gewisse Gränze nicht überschreiten darf, indem man dem Metall Zeit lassen muss, mit dem freigewordenen Chlor in Verbindung zu treten. Die neue Bildung und Entwicklung des Chlors geht bei gelinder Erwärmung nur an den Punkten vor sich, wo Metall und Flüssigkeit sich berühren, eben weil an diesen die Flüssigkeit zuerst das freie Chlor verliert. Erhitzt man das Königswasser bei der Auflösung

Digitized by Google

eines Metalls zum Sieden, so entweicht an allen Punkten der Flüssigkeit Chlor, und nur an einigen verbindet es sich mit dem Metall, d. h. es geht eine Menge Chlor für die Auflösung verloren.

Eine Flüssigkeit von ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man ein Chlormetall in Salpetersäure, oder ein salpetersaures Metalloxyd in Salzsäure auflöst. *J. L.*

Aquila alba, mitigata, coelestis, Mercurii. Veralteter Name für Quecksilberchlorür. *P.*

Arabin s. Gummi.

Aräometer (von ἀραιὸς, locker, dünne, und μέτρον, Maafs), **Hydrometer, Gravimeter, Senkwage** (*Hygrobaroscopium; Baryllion; Aréomètre; Pèse-liqueur*). Ein Werkzeug, das man frei auf Flüssigkeiten schwimmen lässt, um damit das specifische Gewicht sowohl dieser als auch fester Körper zu bestimmen.

Das specifische Gewicht der Körper, seyen sie starr oder flüssig, von gleicher Art und verschiedener Temperatur, oder von verschiedener Art und gleicher Temperatur, lässt sich im Allgemeinen auf zweierlei Weise ermitteln. Nach der einen nimmt man gleiche Gewichte von den Körpern und misst die Volume, nach der andern nimmt man gleiche Volume und bestimmt die Gewichte. Die Volume bei gleichen Gewichten sind den specifischen Gewichten umgekehrt, und die Gewichte bei gleichen Volumen denselben geradezu proportional.

Um demnach die specifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten zu finden, braucht man nur entweder zwei gleiche Gewichtsmengen von ihnen folgweise in ein thermometerartig gestaltetes, nach Volumtheilen graduirtes Gefäfs zu giefsen und die darin von ihnen eingenommenen Volume an der Skale abzulesen, oder dies Gefäfs successiv mit beiden ganz zu füllen und die dazu erforderlichen Mengen zu wägen. Das umgekehrte Verhältniss der Volume im ersten Falle, oder das directe Verhältniss der Gewichte im zweiten, ist dann das specifische Gewicht der einen Flüssigkeit gegen das zur Einheit angenommene der andern.

Beide Methoden lassen sich indess noch in einer anderen Form anwenden. Statt nämlich die Flüssigkeiten in einen thermometerartig gestalteten Hohlkörper zu bringen und nachher ihr Volum oder Gewicht auf oben angedeutete Weise zu bestimmen, kann man umgekehrt einen eben so gestalteten Körper auf den Flüssigkeiten schwimmen lassen, und beobachten, entweder wie tief er darin einsinkt, oder wie stark er belastet werden muss, um stets bis zu einem und demselben Punkte einzusinken. Das erste Verfahren entspricht dem Messen der Volume bei gleichen Gewichten, das zweite dem Wägen der Gewichtsmengen bei gleichen Volumen.

Dass diese beiden letzteren Methoden nur in der Form, nicht im Wesen, von den beiden ersten verschieden sind, ist leicht zu ersehen.

Was nämlich die erste derselben betrifft, so ist klar, dass ein schwimmender Körper so tief in die Flüssigkeit einsinken muss, bis der eingetauchte Theil desselben ein Volum der Flüssigkeit verdrängt hat, welches eben so viel wiegt, als er selbst, der Körper im Ganzen. Je specifisch leichter die Flüssigkeit ist, desto tiefer wird der Körper einsinken, weil in demselben Mafse das Volum der Flüssigkeit, welches an Gewicht dem

Digitized by Google

schwimmenden Körper gleichkommt, gröfser seyn muss. Derjenige Theil des festen Körpers also, der beim Schwimmen auf Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht in diese eingetaucht ist, kommt in Gröfse genau den Volumen gleich, welche dieselben Flüssigkeiten in einem Gefäfse, inwendig von gleicher Gestalt und Gröfse mit der äufsern Begränzung des schwimmenden Körpers, einnehmen würden, wenn man sie in Quantitäten, die an Gewicht jenem Körper gleich sind, successiv in diese Gefäfse einfüllte. Bei einem schwimmenden Körper ist demnach der eingetauchte Theil dem specifischen Gewichte der Flüssigkeit umgekehrt proportional.

Analog verhält es sich mit der zweiten Methode. Belastet man einen schwimmenden Körper verschiedentlich, so dass der eingetauchte Theil desselben in Flüssigkeiten von ungleichem specifischen Gewichte eine gleiche Gröfse behält, so ist dieser eingetauchte Theil das unveränderliche Volum, welches die verschiedenen Flüssigkeiten einnehmen müssen, um so viel zu wiegen, als zusammen der schwimmende Körper und seine Belastung. Das vereinte Gewicht dieser beiden letzteren ist also das Gewicht der Flüssigkeiten bei gleichem Volume, d. h. das specifische Gewicht derselben.

Das Werkzeug zur Ausführung dieser beiden letzteren Methoden heifst nun Aräometer. Es wird hohl aus Glas oder Blech verfertigt und hat im Allgemeinen die Gestalt eines Thermometers, besteht nämlich aus einem kugel- oder cylinderförmigen Gefäfse mit daransitzendem langen Halse von cylindrischer oder parallelepipedischer Gestalt. Es wird im Innern nach unten zu so beschwert, dass es mit seinem Gefäfse ganz, und mit dem Halse zum Theil in die Flüssigkeit einsinkt und selbst bei den geringsten Graden von Einsenkungen genau senkrecht schwimmt, wozu erforderlich ist, dass der Schwerpunkt des Ganzen immer unter dem Mittelpunkte des eingetauchten Theiles liegt. Den beiden Methoden der Dichtigkeitsbestimmung entsprechend, hat das Aräometer auch zweierlei Einrichtung. Ist es für die erste bestimmt, so besitzt es auf dem Halse eine Skale; soll es dagegen für die zweite gebraucht werden, so hat der Hals nur eine einzige Marke, und trägt dafür oben einen Teller zur Auflegung von Gewichten.

Das Aräometer der ersten Art wird Aräometer mit Skale genannt, und könnte auch zweckmäfsig das Volumen-Aräometer heifsen; das der letzten Art führt den Namen Aräometer mit Gewichten oder besser Gewichts-Aräometer.

I. Aräometer mit Skale.

Der wichtigste Theil an einem Aräometer dieser Art ist die Skale. Sie kann entweder eine empirische oder wissenschaftliche seyn. Die erstere, welche häufig den zu speciellen technischen Zwecken bestimmten Instrumenten gegeben wird, besteht aus einer meist willkürlichen Anzahl gleich grofser Abtheilungen. Die letztere dagegen hat eine solche Einrichtung, dass sie die specifischen Gewichte geradezu angiebt, ähnlich wie es bei der Thermometerskale mit der Temperatur der Fall ist; ihre Abtheilungen müssen nothwendig von ungleicher Gröfse seyn.

Was für eine dieser Skalen man auch wählen mag, so ist es zweckmäfsig, dass der Hals des Instruments, sey er sonst cylindrisch oder parallelepipedisch gestaltet, überall einen gleich grofsen Querschnitt habe. Es ist dies zwar kein unumgängliches Erforderniss, allein die Nichterfül-

Digitized by Google

lung desselben würde doch die Anfertigung der Skale unnöthigerweise mit sehr grofsen Schwierigkeiten verknüpfen. Bei jeder Aräometerskale müssen nämlich die Abtheilungen oder Grade gewisse Bruchwerthe vom Volumen des ganzen Instrumentes vorstellen, bei der empirischen Skale gleich grofse, bei der wissenschaftlichen ungleich grofse, mit steigendem specifischen Gewichte abnehmende. Hat der Hals des Instruments genau die Form eines Cylinders oder Parallelepipedums, so sind diese Volumstücke genau ihren Längen proportional, und es können also letztere für erstere genommen werden; hat der Hals aber eine unregelmäfsige Gestalt, so müssten die, gleichen Volumstücken von ihm entsprechenden, Längen entweder durch eigends angestellte Versuche ermittelt, oder nach den an vielen Punkten des Halses ausgemessenen Querdimensionen berechnet werden, wovon das Eine eben so schwierig und mit Genauigkeit nicht auszuführen wäre, als das Andere.

Vorausgesetzt nun, dass der Hals des Instruments genau cylindrisch oder parallelepipedisch sey, so lässt sich die Aräometerskale, die empirische wie die wissenschaftliche, auf zweierlei Weise entwerfen.

Nach der ersten braucht man nur einen festen Punkt, den Punkt nämlich, bis zu welchem es in eine Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht einsinkt; allein es muss dann auch das Volumverhältniss des Halses zu dem bei jenem Punkte eingetauchten Theile des Instruments gegeben seyn. Kennt man Beides, so lässt sich die erforderliche Gröfse der Grade, die bei der empirischen Skale für alle gleich, bei der wissenschaftlichen nach einem sogleich zu erörternden Gesetze verschieden ist, durch Rechnung finden.

Nach der zweiten Methode sind zwei feste Punkte erforderlich, die Punkte, bis zu welchen das Instrument in zwei Flüssigkeiten von verschiedenem und bekanntem specifischen Gewichte einsinkt. Bei dieser Methode braucht man nicht die Dimensionen des Instruments zu kennen, und sie ist daher, weil letztere immer schwer mit völliger Sicherheit zu ermitteln sind, nicht blos die genaueste, sondern auch die bequemste. Sie allein wird auch wirklich angewandt.

Zur Anfertigung der empirischen Skale nach dieser Methode bedarf es weiter nichts, als die Strecke zwischen den beiden festen Punkten auf dem Halse in die verlangte Anzahl gleich grofser Theile zu theilen.

Die Entwerfung der wissenschaftlichen Skale erfordert dagegen eine Rechnung, deren Grundsätze aus Folgendem erhellen werden.

Gesetzt, man habe drei Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten s, s', s''. Die Volumina von ihnen, welche so viel wiegen, als das Aräometer, seyen v, v', v''. Dies sind auch die Volumina des eingetauchten Theils vom Aräometer, wenn man es folgweise auf diesen drei Flüssigkeiten schwimmen lässt. Das Mehr oder Weniger, welches vom Halse des Instrumentes eingetaucht wird, wenn dieses aus der Flüssigkeit vom specifischen Gewichte s folgweise in die Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten s' und s'' gebracht wird, ist gleich den Volumendifferenzen $v' - v$ und $v'' - v$, und da diese Differenzen, wegen der vorausgesetzten Gestalt des Halses, den Längen der mehr oder weniger von ihm eingetauchten Stücke proportional sind, so sind sie bekannte oder zu beobachtende Gröfsen, während die v, v', v'' selbst unbekannt sind oder nicht gekannt zu seyn brauchen. Nun sind bei gleichem Gewichte die specifischen Gewichte umgekehrt den Volumen pro-

Digitized by Google

portional; und folglich hat man für das Verhältniss der eben genannten Volumsunterschiede den Ausdruck:

$$\frac{v' - v}{v'' - v} = \frac{1/s' - 1/s}{1/s'' - 1/s} = \frac{s - s'}{s - s''} \cdot \frac{s''}{s'} \quad . \quad . \quad (A) \; .\; .\; *)$$

Angenommen nun, dass die specifischen Gewichte s und s'' bekannt seyen, und demnach die Punkte, bis zu welchen das Aräometer in die Flüssigkeiten von diesen specifischen Gewichten einsinken, als die festen betrachtet werden, so wird $v'' - v$ den gegenseitigen Abstand dieser Punkte, den Normalabstand, vorstellen, und $v' - v$, nämlich die Lage des Punktes, bis zu welchem das Instrument in eine Flüssigkeit von irgend einem unbekannten specifischen Gewichte s' einsinkt, d. h. sein Abstand von dem Punkte, welcher der Flüssigkeit vom specifischen Gewichte s entspricht und als Nullpunkt der Skale angenommen seyn mag, wird in Theilen des Normalabstandes $v'' - v$ gegeben seyn.

Ein Blick auf die Gleichung (A) zeigt, dass die Gröfse $v' - v$ nicht dem specifischen Gewichte s' proportional geht. Es können daher auch die Aräometergrade, wenn sie das specifische Gewicht geradezu angeben oder richtiger gleichen Anwüchsen desselben entsprechen sollen, keine gleiche Gröfse haben. Man überzeugt sich davon ferner, wenn man erwägt, dass man für ein specifisches Gewicht $s_,$ einen analogen Ausdruck wie die Gleichung (A) haben wird, nämlich:

$$\frac{v_, - v}{v'' - v} = \frac{1/s_, - 1/s}{1/s'' - 1/s} = \frac{s - s_,}{s - s''} \cdot \frac{s''}{s_,} \quad . \quad . \quad (B)$$

Diese Gleichung von der (A) abgezogen, giebt:

$$\frac{v' - v_,}{v'' - v} = \frac{1/s' - 1/s_,}{1/s'' - 1/s}$$

oder wenn $s' - s_, = \delta$ die constante Differenz im specifischen Gewichte ist, welche Einem Grade der Aräometerskale, d. h. $\frac{v' - v_,}{v'' - v}$ entsprechen soll:

$$\frac{v' - v_,}{v'' - v} = \frac{\delta}{s' \, (s' + \delta)} \cdot \frac{s'' s}{(s - s'')} \quad . \quad . \quad (C)$$

woraus erhellt, dass ein solcher Grad zu- oder abnimmt, je nachdem das specifische Gewicht s' ab- oder zunimmt.

Zugleich ersieht man, dass die Gröfse der Aräometergrade nicht blos von der Differenz δ, sondern auch von den specifischen Gewichten s und s'' abhängt, bei welchen die Normalpunkte bestimmt sind, und dass sich daher keine Aräometerskale im Allgemeinen entwerfen lässt.

Ein Beispiel mag dies ferner verdeutlichen. Gesetzt, von den normalen specifischen Gewichten sey $s = 1{,}8$ und $s'' = 0{,}8$; δ oder die Differenz im specifischen Gewichte, welche einem Grade der Skale entsprechen soll, sey $= 0{,}1$, und der Normalabstand $v'' - v$ werde in 100 gleiche Theile getheilt. Setzt man diese Werthe in die Gleichung (A)

---

*) Ist nur ein Punkt auf dem Instrumente und das bei diesem Punkte eingetauchte Volum v im Verhältniss zum Volume gemessener Stücke des Halses erfahrungsmäfsig gegeben, wie es die erste Methode voraussetzt, so hat man für die Punkte der Skale, d. h. für ihren Abstand vom Nullpunkt, die Formel:

$$\frac{v' - v}{v} = \frac{s - s'}{s'}$$

Digitized by Google

mit Beachtung s' successiv von 0,8 bis 1,8 um 0,1 zu vergröfsern, so erhält man folgende Tafel:

Specif. Gewicht	Aräometer-skale	Abstand der Theilstriche vom Nullpunkt $v' - v$	Gröfse der Aräometer-grade
1,8	0	0,00	
1,7	1	4,71	4,71
1,6	2	10,00	5,29
1,5	3	16,00	6,00
1,4	4	22,86	6,86
1,3	5	30,77	7,91
1,2	6	40,00	9,23
1,1	7	50,91	10,91
1,0	8	64,00	13,09
0,9	9	80,00	16,00
0,8	10	100,00	20,00
0,7	11	125,71	25,71

Wir haben die Tafel noch bis zum specifischen Gewicht 0,7 erweitert, um sogleich bemerklich zu machen, dass die festen oder durch die Erfahrung gegebenen Punkte der Skale nicht gerade an den Enden derselben zu liegen brauchen.

Die Tafel zeigt zur Genüge, dass die Aräometergrade wachsen, wenn die specifischen Gewichte abnehmen, und dass überhaupt das Aräometer bei leichteren Flüssigkeiten genauere Resultate giebt, als bei schwereren. Eine einfache Betrachtung der Gleichungen (A) oder (C) zeigt auch, dass das Aräometer desto empfindlicher ist oder desto kleinere Unterschiede im specifischen Gewichte angiebt, je dünner der Hals des Instruments im Vergleich zum Gefäfse ist. Denn da in jenen Gleichungen der Normalabstand, der Abstand der Theilstriche vom Nullpunkt und die Gröfse der einzelnen Theilstriche respective durch die Differenzen $v'' - v$, $v' - v$, $v' - v$, d. h. durch Volumendifferenzen, ausgedrückt sind, so werden diese offenbar desto gröfseren Längen auf dem Halse des Instrumentes entsprechen, je kleiner dessen Querschnitt ist.

Aus dem Obigen erhellt ferner, wie man eigentlich ein Aräometer zu graduiren habe. Nachdem man sich zuvörderst überzeugt, dass der Hals des Instruments genau cylindrisch oder parallelepipedisch ist, lässt man es folgweise auf zwei Flüssigkeiten von bekannten und möglichst verschiedenen specifischen Gewichten schwimmen, und bemerkt die Punkte, bis zu welchen es darin einsinkt. So hat man den Normalabstand. Diesen theilt man vorläufig in eine möglichst grofse Anzahl gleich grofser Theile, z. B. 100, und berechnet nun mittelst der Formel (A) für die eigentliche Skale die Gröfse $v' - v$, d. h. den Abstand der einzelnen Theilstriche vom Nullpunkt oder von dem dem gröfsten specifischen Gewichte (z. B. s) entsprechenden Punkte, indem man dabei $v'' - v = 100$ nimmt und dem s' der Formel nach einander die Werthe $s - \delta$, $s - 2\delta$, $s - 3\delta$ u. s. w. giebt, wo δ diejenige Differenz im specifischen Gewichte bezeichnet, welche einem Grade der Skale entsprechen soll. So erhält man den Abstand der Skalenstriche vom ersten derselben ausgedrückt in Theilen der vorläufig gemachten gleichförmigen

Digitized by Google

Theilung, und kann demnach die richtige Skale auf den Hals des Instruments auftragen.

Auf ähnliche Weise hat Tralles die Alkoholometerskale berechnet (Seite 228), nur dass dort die Grade nicht gleichen Unterschieden im specifischen Gewichte entsprechen, sondern denen, die gleichen Unterschieden im Alkoholgehalt des Weingeistes angehören.

Man kann die Aräometerskale auch geometrisch construiren. Die dazu erforderlichen Data sind, wie vorhin, zwei durch Erfahrung bestimmte Punkte, die specifischen Gewichte, welchen sie entsprechen, und der Unterschied im specifischen Gewicht, welchen ein Grad angeben soll. Gesetzt, jene specifischen Gewichte seyen 1,0 und 1,6, dieser Unterschied betrage 0,1. Das Verfahren ist dann folgendes. Man ziehe eine senkrechte Linie BA, welche an Länge gleich ist dem gegenseitigen Abstande der beiden Normalpunkte oder, wenn diese an den Enden der Skale liegen sollen, der Länge der Skale selbst (Taf. V. Fig. 1). Winkelrecht gegen diese Linie ziehe man durch A die Linie CE und trage auf diese eine willkürliche Länge, welche den Unterschied 0,1 vorstellt, von A aus nach beiden Seiten hin auf, bis man, den Punkt A mit 1,0 bezeichnend, einerseits bis 1,6 und andererseits bis 0,0 gekommen ist, wie es die Figur zeigt. Von dem Punkte E fälle man eine Senkrechte und durch die Punkte C und B lege man eine andere Gerade. Diese werden sich im Punkte O schneiden. Von diesem Punkte O ziehe man nun auch Gerade nach den Punkten 1,5, 1,4 . . . . 1,1, 1,0. Die Durchschnittspunkte dieser Linien mit der Linie AB geben die Theilstriche der Skale, welche den specifischen Gewichten 1,6, 1,5 . . . 1,1, 1,0 entsprechen, wie man aus der Figur ersieht, wo die Zahlen sogleich daneben gesetzt sind. Statt die schrägen Linien aus dem Punkte O zu ziehen, kann man sie auch von den Durchschnittspunkten ziehen, welche sie mit einer mit AE parallelen Linie BD bilden. Nachdem man diese Linie gezogen hat, trägt man auf sie, von B nach D hin, Theile auf, welche sich zur Länge 0,1 verhalten, wie 1,0 : 1,6; und aus den so bestimmten Punkten zieht man nach den entsprechenden Punkten von CE die schrägen Linien. Die auf die eine oder andere Weise construirten Skalen sind ganz identisch mit den nach obiger Anleitung berechneten, wovon man sich mit geringer Mühe überzeugen kann *).

Die eben auseinandergesetzte Construction stammt von G. G. Schmidt (Gren's N. Journ. d. Phys., Bd. III. S. 364.). Sie kann, wie leicht zu erachten, auch über die durch Versuche bestimmten Punkte ausgedehnt werden; und wenn man mehre Aräometer zu graduiren hat, deren Grade demselben constanten Unterschiede in den specifischen Gewichten entsprechen sollen, deren Dimensionen aber verschieden sind, so dass die festen Punkte auf dem Halse verschiedene Abstände von einander besitzen, so findet man die Skale dieser Instrumente, wenn man in dem Linienfächer CAO parallel mit AB eine Linie, z. B. $A'B'$, zieht, in solchem Abstande von AB, dass die Länge derselben dem gegenseitigen

*) Der Beweis ergiebt sich unter andern daraus, dass, wenn man AB bis H verlängert, so dass $AH = EO$, alsdann ist: $E10 : E11 = H11 : H10$; ebenso $E10 : E12 = H12 : H10$, was der Satz von dem umgekehrten Verhältniss der Volume und specifischen Gewichte ist. Die Linie AH repräsentirt das Volum des Aräometers bis zum obersten der festen Punkte. Die Verhältnisse $A15 : AB$, $A14 : AB$ u. s. w. entsprechen ganz der Formel (A).

Digitized by Google

Abstande jener festen Punkte gleich ist. Wäre dieser Abstand gröfser als AB, so müsste $A'B'$ links von AB gezogen, und demnach der Linienfächer oberhalb CE erweitert werden. Hierdurch hat die Construction einen bedeutenden Vortheil vor der Rechnung voraus.

Ueberhaupt ist diese Construction ganz allgemein, denn so wie sie Skalen für gleiche Unterschiede im specifischen Gewichte liefert, so kann man auch Skalen für ungleiche Unterschiede der Art nach ihr entwerfen. Wollte man z. B. die Alkoholometerskale (S. 228.) nach ihr construiren, so brauchte man nur die Linie EC vorläufig in 9991 gleiche Theile zu theilen, 0 bei E, 7939 bei A und 9991 bei C zu setzen. Von A nach C hätte man dann auf dieser gleichförmigen Theilung die den Alkoholprocenten entsprechenden specifischen Gewichte zu bezeichnen, dann in A die der Skale an Länge gleiche Linie AB zu errichten, das Perpendikel EO zu ziehen, O zu bestimmen, und den Linienfächer zu ziehen, welcher AB in die verlangten Theile theilt.

Es giebt noch eine dritte und zwar rein experimentelle Methode zur Graduirung des Aräometers, darauf beruhend, dass es, wenn man sein Gewicht verändert, in einer und derselben Flüssigkeit aller Grade von Einsenkung fähig ist, welche es bei unverändertem Gewicht in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewicht darbietet. Lässt man es demnach auf einer Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht, z. B. auf Wasser, schwimmen, und bezeichnet den Punkt seines Eintauchens, so kann man durch zweckmäfsige Veränderung seines Gewichts alle übrigen Punkte der Skale auffinden. Das Princip dieser Methode ist leicht einzusehen. Bei unverändertem Gewicht des Instruments verhalten sich die Volume seines eingetauchten Theils umgekehrt wie die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten. Sind diese Gewichte z. B. 1, $^{101}/_{100}$, $^{102}/_{100}$, $^{103}/_{100}$, $^{104}/_{100}$ u. s. w., so sind die eingetauchten Volume: 1, $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w. Wird dagegen das Gewicht des Instruments verändert, ohne dass sonst eine Aenderung mit ihm vorgenommen wird, und bleibt das specifische Gewicht der Flüssigkeit dasselbe, so verhalten sich die Volume des eingetauchten Theils wie die Gewichte des Instruments. Sollen also die eingetauchten Volume 1, $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w. seyn, so müssen offenbar auch dem Gewichte des Instruments diese Werthe gegeben werden. Lässt man demnach das Instrument auf der Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1 schwimmen, vermindert nun sein ursprüngliches Gewicht, das bekannt seyn muss, in den Verhältnissen $^{100}/_{101}$, $^{100}/_{102}$, $^{100}/_{103}$, $^{100}/_{104}$ u. s. w., und bezeichnet die Punkte seines jedesmaligen Eintauchens, so erhält man die Punkte der Skale, welche bei ursprünglichem Gewicht des Instruments den Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten $^{101}/_{100}$, $^{102}/_{100}$, $^{103}/_{100}$, $^{104}/_{100}$ u. s. w. entsprechen. Wäre das ursprüngliche Gewicht des Aräometers 40, so müsste es folgweise gebracht werden auf 39,60, 39,21, 38,83, u. s. w. Diese Gewichtsverminderung, welche natürlich erfordert wird, wenn man von der leichteren zur schwereren Flüssigkeit übergeht, ist zweckmäfsiger, als die Gewichtsvermehrung, welche beim umgekehrten Gange erforderlich seyn würde. Die Gewichtsverminderung geschieht nämlich mit Leichtigkeit und Genauigkeit dadurch, dass man das Aräometer, während es im Wasser schwimmt, durch ein Haar an eine empfindliche Wage hängt, in deren andere Schale man nur die erforderlichen Gewichte zu legen braucht.

Auf dieselbe Weise kann man ein bereits graduirtes Aräometer auf

Digitized by Google

seine Richtigkeit prüfen, und dazu vor Allem möchte sich diese Methode den Physikern und Chemikern empfehlen.

Eine vierte rein empirische Graduirungsmethode endlich bestände darin, dass man das Aräometer successiv in Flüssigkeiten schwimmen liefse, deren specifische Gewichte bekannt wären und alle die Stufen umfassten, welche seine Skale angeben soll. Diese Methode hat den Vortheil, dass der Hals des Instruments nicht genau cylindrisch oder parallelepipedisch zu seyn braucht, wie bei den drei vorhergehenden Methoden; aber sie von Grad zu Grad auszuführen, würde höchst beschwerlich seyn. In der Praxis, wo man oft diese Methode anwendet, begnügt man sich daher, nur einige Punkte, vier oder sechs, auf diese Weise zu bestimmen, und dann die Zwischenräume in gleich grofse Theile zu theilen, wodurch denn freilich der eigenthümliche Vortheil dieser Methode meistens wiederum aufgewogen wird.

Wiewohl nun eine nach den obigen Grundsätzen entworfene Skale wissenschaftlicher und im Gebrauche bequemer ist, als eine von gleichförmiger Theilung, indem sie unmittelbar die specifischen Gewichte giebt, welche daher auch sogleich neben die Theilstriche geschrieben werden können, so leidet doch keinen Zweifel, dass man eine gröfsere Genauigkeit erreicht, wenn man dem Instrumente eine gleichförmige Theilung verleiht, und für die Beziehung ihrer Theilstriche zu den specifischen Gewichten nach der vorhin gegebenen Anleitung eine Tafel berechnet, die man dann bei jedesmaliger Anwendung des Instruments mit zu Rathe zieht.

Sehr viele der in Gebrauch gekommenen Aräometerskalen haben auch nur eine gleichförmige Theilung, und es würde gegen dieselben auch nichts einzuwenden seyn, wenn nur auf dergleichen Instrumenten immer angegeben wäre, welchen specifischen Gewichten der erste und letzte Punkt der Skale entspricht, und wenn man in Beschreibungen zu dieser Angabe noch hinzufügte, in wie viel Theile die Skale getheilt ist. Dann würden sich die mit solchen Instrumenten gemachten Messungen sicher auf specifische Gewichte zurückführen lassen, was häufig nicht möglich ist.

In dem bisher über die Aräometerskale Gesagten ist immer eine und dieselbe Temperatur vorausgesetzt, und in der That wird das Aräometer für gewöhnlich auch nur zur Auffindung derjenigen specifischen Gewichte gebraucht, welche Flüssigkeiten von verschiedener Natur bei einerlei Temperatur darbieten. Indess ist es darauf gerade nicht beschränkt. Es kann auch zur Bestimmung solcher specifischen Gewichte, die eine und dieselbe oder mehre Flüssigkeiten bei verschiedener Temperatur besitzen, angewandt werden; allein man hat dann eine Correction für die Ausdehnung des Instrumentes anzubringen. Es müssen dann in den Formeln (*A*) (*B*) (*C*) jedes der Volume v, v', $v_{,}$, v'' mit einem Factor von der Form $(1+\alpha t)$ dividirt werden, worin α der Ausdehnungscoëfficient vom Material des Instruments, und t die Temperaturen, bei welcher ebengenannte Volume gemessen sind. Allein die Sache wird dadurch natürlich etwas weitläuftig, und man wird daher schwerlich das Aräometer absichtlich zu dergleichen Bestimmungen anwenden, da doch niemals eine grofse Genauigkeit damit zu erreichen ist. Indess verdiente diese Bemerkung gemacht zu werden, indem sie zeigt, dass Aräometer ohne Correction eigentlich

Digitized by Google

nur für die Temperatur gebraucht werden können, für welche sie ursprünglich bestimmt, und bei welcher sie demnach gradoirt wurden.

In aller Strenge genommen, müsste man sowohl bei der Anfertigung als beim Gebrauch eines Aräometers auch auf den Barometerstand Rücksicht nehmen; denn die atmosphärische Luft hebt immer von dem zur Flüssigkeit hinausragenden Stücke des Halses einen Theil seines Gewichtes auf, und dieser aufgewogene Theil ist nach der Dichtigkeit der Luft verschieden. Er ist aber immer so klein, dass man die Veränderungen desselben für das Aräometer ganz füglich vernachlässigen kann.

Wenn eine Aräometerskale einigermafsen Genauigkeit gewähren soll, so dürfen ihre Grade natürlich nicht zu klein seyn. Bei sehr beträchtlicher Gröfse der Grade würde aber eine Skale, wenn sie zugleich einen bedeutenden Umfang in ihren Angaben haben soll, sehr lang genommen werden müssen, und dies würde nicht nur dem ganzen Instrumente eine unförmliche Gröfse und einen hohen Grad von Verletzbarkeit ertheilen, sondern auch den Nachtheil herbeiführen, dass sein Gebrauch eine unverhältnissmäfsige Menge von der zu prüfenden Flüssigkeit erforderte und sein Hals noch schwieriger, als bei kleineren Längen, genau von der Form eines Cylinders oder Parallelepipedums erhalten werden könnte. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, d. h. um mit Instrumenten von mäfsigen Dimensionen einen bedeutenden Grad von Genauigkeit zu erlangen, hat man zwei Wege eingeschlagen.

Der eine derselben ist sehr einfach. Man bringt nur wenig Grade auf die Skale und vertheilt den Umfang von specifischen Gewichten, welche zu prüfen sind, auf mehre Instrumente.

Der andere besteht darin, dass man das Gewicht des Instruments veränderlich macht und ihm für jeden besondern Werth desselben eine besondere Skale giebt.

Was für eine Aenderung dies bei einer theoretischen Skale nach sich zieht, mag aus Folgendem erhellen. Aus den Formeln (S. 459):

$$\frac{v' - v}{v'' - v} = \frac{1/s' - 1/s}{1/s'' - 1/s} \quad ; \quad \frac{v'' - v}{v} = \frac{1/s'' - 1/s}{1/s}$$

ergiebt sich, dass sowohl $v' - v$, d. h. die einem specifischen Gewichte s' entsprechende Zahl von Graden (oder der Abstand des betreffenden Theilstrichs vom Nullpunkt) im Verhältniss zu $(v'' - v)$, d. h. der gesammten Zahl von Graden auf der Skale (oder dem Normalabstand), als auch dieser letztere Abstand im Verhältniss zu dem beim Nullpunkt (dem specifischen Gewicht s) eingetauchten Volum v des Instruments ungeändert bleibt, wenn die den Volumen v, v', v'' entsprechenden specifischen Gewichte s, s', s'' sämmtlich in gleichem Verhältniss geändert werden. Die nämlichen Punkte der Skale können demnach auch für die specifischen Gewichte ns, ns', ns'' gebraucht werden, wenn nur das absolute Gewicht p des Instruments ebenfalls in np verwandelt wird. Dies erhellt einfach aus der allgemeinen Formel $p = sv$, welche für v denselben Werth giebt, wenn man sie in $np = nsv$ verwandelt. Wenn man also das ursprüngliche Gewicht p des Instruments durch eine auf seinen Hals gesteckte oder von ihm abgezogene Mafse, die aber nicht in die Flüssigkeit tauchen darf *), in np umwandelt, so entspricht derselbe

*) Soll das Gewicht des Aräometers durch Mafsen, die ganz in die Flüssigkeiten tauchen, abgeändert werden, so müssen diese Mafsen bei verschiedenem Gewicht gleiches Volum besitzen. Hohle Kugeln, in verschiedenen Graden

Digitized by Google

Theilstrich, der früher das specifische Gewicht s' bezeichnete, jetzt dem specifischen Gewicht ns', und wenn früher ein Grad der Skale einem Unterschiede δ im specifischen Gewichte entsprach, wird er nun dem Unterschiede $n\delta$ entsprechen. Wird das Gewicht des Instruments z. B. im Verhältniss 5 : 6 vergrößert, so werden dieselben Theilstriche, welche bei ursprünglichem Gewichte desselben den specifischen Gewichten 1,000 und 1,500 entsprechen, nun denen $\frac{1{,}000 \times 6}{5}$, $\frac{1{,}500 \times 6}{5}$ d. h. 1,200 und 1,800 entsprechen, und wenn früher ein Grad einem Unterschied von 0,010 gleich kam, so wird er jetzt einem von 0,012 gleich seyn. Man brauchte also an einem Instrumente, dessen Gewicht auf angegebene Weise verändert werden soll, eigentlich nur Eine Skale, da man die übrigen aus dieser berechnen kann. Indess ist es für den Gebrauch bequemer, dieselbe Skale mehrmals auf das Instrument zu tragen, und die, je nach dessen Belastung, verschiedene Bedeutung der Theilstriche sogleich daneben zu setzen.

Von der empirischen Skale gilt durchaus dasselbe, was so eben von der theoretischen gesagt worden ist. Denn beide werden durch die obigen, also durch die nämlichen Gleichungen ausgedrückt, da der ganze Unterschied zwischen ihnen darin besteht, dass bei der theoretischen Skale die verschiedenen Werthe von $v' - v$ gleichen Anwüchsen von s', bei der empirischen aber umgekehrt die verschiedenen Werthe von s' gleichen Anwüchsen von $v' - v$ entsprechen. Wenn man in der Gleichung

$$s' = \frac{s\,s''\,(v'' - v)}{s''\,(v'' - v) + (s - s'')\,(v' - v)}$$

welche aus der ersten der obigen abgeleitet ist, die Gröfse $v' - v$ von 0 an um gleiche Unterschiede bis $v'' - v$ wachsen lässt, so erhält man die Werthe von s', welche den Graden einer empirischen Skale entsprechen. Und, wenn man die specifischen Gewichte s und s'', welche den Fundamentalpunkten entsprechen, in ns und ns'' übergehen lässt (d. h. das Gewicht des Aräometers von p in np verwandelt), so geht auch s' in ns' über, bei der empirischen Skale so gut, wie bei der theoretischen.

Die Skalen-Aräometer von veränderlichem Gewicht machen den Uebergang zu den eigentlichen Gewichts-Aräometern, und nähern sich ihnen desto mehr, je weniger Theilstriche ihre Skale enthält und je mehr ihr Gewicht abgeändert wird. Man hat sie daher ganz passend gemischte Aräometer genannt.

Das Vorstehende umfasst die gesammte Theorie der Aräometerskale. Bei wirklicher Anfertigung einer solchen Skale hat man noch die Fundamentalpunkte zu wählen und dafür zu sorgen, dass sie eine zweckmäfsige Lage auf dem Halse des Instruments bekommen, auch in dieser ihrer Lage möglichst scharf bestimmt werden.

Die Fundamentalpunkte selbst sind willkürlich, wie die Gröfse der Grade. Es giebt für das Aräometer keine solche natürlichen Punkte, wie für das Thermometer der Frost- und Siedpunkt. Allenfalls könnte man noch den einen der Fundamentalpunkte natürlich nennen, da man

---

mit Schrot oder Quecksilber beschwert, und unten an das Aräometer geschraubt, entsprechen diesem Zwecke. Irgend eine der Kugeln muss dann schon mit in das ursprüngliche Gewicht des Instruments begriffen seyn.

Digitized by Google

ihn ganz allgemein durch Eintauchung des Instruments in Wasser von einer festgesetzten Temperatur bestimmt. Der andere ist aber rein conventionell; seine Bestimmung geschieht entweder mit Hülfe einer Flüssigkeit, die ein festgesetztes und zuvor auf andere Weise ermitteltes specifisches Gewicht besitzt, oder mit Hülfe einer bestimmten Flüssigkeit von unveränderlicher Natur, z. B. einer Salzlösung von bestimmtem Salzgehalt, oder endlich, wie die des ersten Punkts, auch im Wasser, nachdem man zuvor das Gewicht des Instruments um ein Gewisses vergröfsert oder verringert hat.

Was die Lage dieser Punkte betrifft, so macht man dieselben gewöhnlich zu den Endpunkten der Skale, so dass sie also der schwersten und leichtesten Flüssigkeit entsprechen, für welche das Aräometer bestimmt ist. Man richtet es demnach so ein, dass der eine dieser Punkte dem Behälter und der andere dem Ende des Halses möglichst nahe komme, damit vom Halse nur ein kleiner Theil unbenutzt bleibe. Dies geschieht dadurch, dass man dem Instrument, nachdem an ihm der Hals und das Gefäfs durch Versuche oder Rechnung in das rechte Verhältniss zu einander gebracht sind, noch offen folgweise auf der schwersten und leichtesten Flüssigkeit schwimmen lässt, und hierauf, wenn es von Glas, durch Quecksilber, oder, wenn es von Metall, durch Schrot, so weit beschwert, als nöthig ist, und nun an einer vorläufigen Skale, wenn das Instrument von Glas ist an einer eingeschobenen Papierskale, die Fundamentalpunkte bemerkt. Bei einem metallenen Aräometer kann man sodann ohne Weiteres den Verschluss vornehmen, bei einem gläsernen hat man dagegen erst die vorläufige Skale herauszunehmen und die nach ihr entworfene richtige, die auf einen eben so schweren Papierstreifen gezeichnet seyn muss, dafür hineinzuschieben und in der richtigen Höhe durch Siegellack zu befestigen. Um dem Schwerpunkte des Instruments eine möglichst tiefe Lage zu geben, nimmt man auch wohl die nachgeschüttete Belastung wieder aus dem Gefäfs und bringt sie in die deshalb unter demselben angebrachte kleinere Kugel, welche zu dem Ende zu öffnen und wieder zu verschliefsen ist.

Bei der Auftragung der Fundamentalpunkte hat man darauf zu achten, dass das Instrument am Halse trocken sey und bei Einsenkung in die Flüssigkeit nicht tiefer, als es deren specifisches Gewicht verlangt, eingesenkt werde. Bei Vernachlässigung dieser Vorsicht steigt die Flüssigkeit durch Kapillar-Anziehung an dem nassen Halse in die Höhe, und man wird dann verhindert, die im Niveau der Flüssigkeit liegenden Punkte sicher zu beobachten.

Liefse das Volum-Aräometer eine gröfsere Genauigkeit zu, als es wirklich der Fall ist, so würde es zweckmäfsig seyn, die Skale ganz vom Instrument zu sondern, und sie neben diesem, an dem Gefäfse, welches die zu prüfende Flüssigkeit enthält, auf einem senkrechten Stabe anzubringen. Mittelst eines an der Skale verschiebbaren horizontalen Arms, den man auf das obere Ende des Halses herabliefse, würde dann der Betrag der Einsenkung des Instruments in verschiedene Flüssigkeiten zu messen seyn, wenn man von diesen immer so viel in das Gefäfs gösse, dass sie einen von der Skale herabgehenden unverrückbaren Stift genau berührten. Aehnlicher Vorrichtungen haben sich Montigny (*Mém. de l'acad.*, 1768, *p.* 435.) und Deparcieux (*Prony's Architect. hydrauliq.*, *T. I.* §. 614—627.) bedient, aber sie sind wegen ihrer Umständlichkeit nicht empfehlenswerth.

Digitized by Google

Arten des Volumen- oder Skalen-Aräometers. — Die grofse Zahl der wirklich ausgeführten oder blos vorgeschlagenen Instrumente dieser Art zerfällt in zwei Klassen; die erste umfasst die allgemeinen, die andere die besonderen Aräometer.

A. Allgemeine Aräometer heifsen solche, die für Flüssigkeiten jeder Art bestimmt sind. Davon giebt es wieder zweierlei, mit theoretischer und mit empirischer Skale.

a. Aräometer mit theoretischer Skale, d. h. diejenigen, deren Grade gleich grofsen Unterschieden im specifischen Gewicht entsprechen. Die Anfertigung ihrer Skalen ist in dem Vorhergehenden genügend auseinandergesetzt; die Prüfung derselben kann nach der auf S. 462 beschriebenen dritten Methode geschehen, mit Hülfe der umgekehrten Formel (*A*), S. 459, nämlich:

$$s' = \frac{s\,s''\,(v''-v)}{s''\,(v''-v) + (s-s'')\,(v'-v)}$$

worin $v''-v$ die Zahl der auf der Skale befindlichen Grade, s und s'' die den Endpunkten der Skale entsprechenden specifischen Gewichte, und $v'-v$ die Zahl der Grade, welche dem specifischen Gewichte s' entspricht. Lässt man das Instrument, nachdem man sein Gewicht auf das n-fache gebracht hat, auf der Flüssigkeit vom specifischen Gewichte s schwimmen, so ist es dasselbe, wie wenn man es bei unverändertem Gewicht auf einer Flüssigkeit vom n-fachen specifischen Gewicht schwimmen liefse. Dadurch ist s' gegeben, da $s' : s = np : p$. Ferner liest man die Zahl der Grade $(v'-v)$ an dem auf das Gewicht np gebrachten Instrumente ab. Stimmen die so gefundenen Werthe von s' und $v'-v$ mit der Formel, so ist das Instrument richtig getheilt. Diese Methode ist unter andern von Bohnenberger angewandt (Tübinger Blätter, Bd. II. S. 257.).

Man könnte von diesem Aräometer wiederum zwei Arten unterscheiden, reine und gemischte, d. h. Instrumente von unveränderlichem und von veränderlichem Gewicht; indess sind die letzteren nicht gebräuchlich.

Von den ersteren ist das älteste das von Brisson. Er verfertigte zwei solcher Instrumente, eins für specifische Gewichte von 1,000 bis 0,820, und das andere für die von 1,000 bis 1,900. Die Graduirung geschah, bei + 14° R., nach der auf Wägung beruhenden Methode S. 462), die sehr mühsam ist. Daher wandte er sie auch nur auf jeden 10ten Grad an, und theilte die Zwischenräume in 10 gleiche Theile. Der Nullpunkt lag beim specifischen Gewicht 1000, d. h. dem des Wassers, und jeder Grad entsprach 0,001 Unterschied.

Aehnlich sind die Instrumente von Casbois, nur sind die Grade 0, 10, 20 . . . durch Eintauchung in Flüssigkeiten von den specifischen Gewichten 1,000; 1,000 ± 0,1; 1,000 ± 0,2 u. s. w. bestimmt.

In Deutschland hat G. G. Schmidt in Gieſsen zuerst richtige Aräometer zu verfertigen gelehrt, und zwar nach der S. 461 auseinandergesetzten geometrischen Construction (Gren's N. Journ. d. Physik, 1796, Bd. III. S. 117.), die freilich eine genau cylindrische oder parallelepipedische Form für den Hals des Instruments voraussetzt, wenn man dieser aber gewiss ist, Genauigkeit mit Bequemlichkeit verbindet. Neuerdings haben sich Barré d'Orleans und Delezennes mit der Theorie dieser Klasse von Instrumenten beschäftigt, indess enthalten ihre Auf-

Digitized by Google

sätze (*Journ. de phys., T.* 57. *p.* 433 u. *T.* 94. *p.* 204.) über den bereits erschöpften Gegenstand jetzt nichts Bemerkenswerthes mehr.

Zu dieser Klasse gehört auch Meifsner's allgemeines Aräometer für Flüssigkeiten von 1,0 bis 0,7 und von 1,0 bis 2,0 specif. Gewicht. Man findet sie beschrieben in dessen Werk: Die Aräometrie in ihrer Anwendung auf Chemie und Technik; Wien, 1816.

b. Aräometer mit empirischer oder gleichförmig getheilter Skale. Hieher gehört die zum Ueberfluss grofse Zahl von ganz willkürlich eingerichteten Instrumenten, deren nähere Kenntniss eigentlich nur nothwendig ist, weil sie einmal im Gebrauch sind. Man kann von ihnen wiederum zweierlei unterscheiden, reine und gemischte Volums-Aräometer, je nachdem ihr Gewicht beständig oder veränderlich ist.

α. Aräometer von beständigem Gewicht mit gleichförmiger Skale. Die Instrumente dieser Art sind die ältesten; sie führten bei den Griechen den Namen Baryllion. Gewöhnlich wird Hypathia († 415 unserer Zeitrechnung zu Alexandrien), die Lehrerin des Synesios von Cyrene, Bischofs von Ptolemais, als die Erfinderin derselben genannt; es ist indess erwiesen, dass schon Archimedes († 212 vor unserer Zeitrechnung) dieselben gebraucht hat (Gilb. Ann., Bd. VI. S 125.). Unter den neueren sind die von Baumé und Cartier, so wie das holländische, ferner die von Richter, Beck und Twaddle, am bekanntesten.

Baumé verfertigte zwei solcher Aräometer, eins für leichtere und eins für schwerere Flüssigkeiten. Für das erste gaben die Fundamentalpunkte reines Wasser und eine Lösung von 1 Th. Kochsalz in 9 Th. Wasser. Den Abstand zwischen beiden theilte er in 10 gleiche Theile, bezeichnete den untersten mit 0, den obersten (dem specifischen Gewichte des Wassers entsprechenden) mit 10, und trug nun noch 40 solcher Theile auf das obere Ende der Skale. Für das zweite bestimmte er die Fundamentalpunkte durch reines Wasser und eine Lösung von 15 Th. trocknen Kochsalzes in 85 Th. Wasser, theilte den Abstand in 15 gleiche Theile, und trug noch 70 solcher Theile auf das untere Ende der Skale. Die Temperatur dabei war die mittlere der Luft ohne nähere Bestimmung.

Die ausgebreitete Anwendung des Baumé'schen Aräometers hat eine oftmalige Untersuchung seiner Skale veranlasst. Man brauchte dazu eigentlich nur die specifischen Gewichte der angegebenen zwei Kochsalzlösungen zu kennen, und könnte dann das Uebrige durch Rechnung finden. Man hat indess vorgezogen, die Werthe der Grade an fertigen Instrumenten durch Versuche (mittelst der Methode der Wägung S. 462) zu ermitteln. Solche Prüfungen haben unter Anderen vorgenommen Delezennes (*Journ. de phys., T.* 94, *p.* 204.), Francoeur (*Diction. technolog. art. aréomètre.*), Bohnenberger (Tüb. Blätt., Bd. II. S. 457.) und Gilpin (*Ann. de chim., T. XXIII. p.* 185.). Die Resultate derselben sind in den weiterhin folgenden Tafeln neben einander gestellt. Sie sind nicht zusammengezogen, um durch ihre Abweichungen zu zeigen, welche Verschiedenheiten bei den einzelnen Instrumenten vorkommen und wie grofs also der Grad ihrer Zuverlässigkeit ist, wiewohl ein Theil der Abweichungen auch auf Rechnung der Prüfungen kommen mag.

Digitized by Google

Francoeur giebt für die Beziehung des specifischen Gewichts s' zu den Graden $(v' - v)$ folgende Gleichung:

Aräom. für schwere Flüssigkeiten $s' = \frac{152}{152 - (v' - v)}$ für leichte Flüssigkeiten $s' = \frac{146}{136 + (v' - v)}$

Bohnenberger fand beim Instrument für schwere Flüssigkeiten

$$s' = \frac{155{,}36}{155{,}36 - (v' - v)}$$

bei einem andern Exemplare aber (dessen Resultate nicht in den folgenden Tafeln aufgeführt sind)

von 0° bis 40° . . $s' = \frac{143{,}41}{143{,}45 - (v' - v)}$;

von 40° bis 85° . . $s' = \frac{165{,}06}{165{,}06 - (v' - v)}$

Aus Allem ergiebt sich, dass bei der Angabe dieses Instruments schon die zweite Decimalstelle nicht mehr verbürgt werden kann.

Cartier, ein Goldarbeiter, den Baumé zur Anfertigung seiner Aräometer gebraucht hatte, glaubte diese zu verbessern, indem er die Grade so vergröfserte, dass 15 derselben gleich 16 der ursprünglichen wurden. Ueberdies legte er, vielleicht mehr zufällig als absichtlich, die ganze Skale etwas tiefer, so dass auf derselben der Punkt 10¾ oder 11 dem Punkte 10 oder 11 der Baumé'schen Skale oder dem specifischen Gewichte des Wassers entsprach. Das Cartier'sche Aräometer ist also mit noch mehr Unrecht, als das Baumé'sche, zu seinem grofsen Rufe gekommen.

Ueber die Werthe der Cartier'schen Grade, in specifischem Gewicht ausgedrückt, ist bereits in dem Artikel Alkoholometrie S. 265 eine Tafel mitgetheilt. Eine andere Bestimmung, von Francoeur gemacht (a. a. O.), findet sich in den nachstehenden Tafeln. Sie entspricht der Gleichung:

$$s' = \frac{136{,}8}{126{,}1 + (v' - v)}.$$

Nach demselben Mathematiker findet zwischen den Baumé'schen Graden (B) und den Cartier'schen (C) folgende Beziehung statt

$$16\,C = 15\,B + 22$$

Das holländische Aräometer, d. h. das, welches die *Pharmacopoea batava* eingeführt, hat seinen Nullpunkt beim specif. Gewicht = 1,000 (dem des Wassers bei + 10°,0 R.) und seinen 10ten Grad beim specifischen Gewicht einer Lösung von 1 Th. Kochsalz und 9 Th. Wasser. Darnach sind die übrigen gleich grofsen Grade über und unter Null bestimmt. Die Beziehung der Grade dieses Instruments zu den specifischen Gewichten findet sich weiterhin in den Tafeln.

Richter's allgemeines Aräometer, da es eine in gleiche Theile getheilte Skale besitzt, gehört ebenfalls hierher, wiewohl sein Urheber irriger-weise glaubte, die Grade desselben entsprächen gleichen Unterschieden im specifischen Gewicht. (Ueber die neueren Gegenstände der Chemie, Bd. V. S. 51.) Es hat kein Gefäfs, sondern besteht blos aus einer am unteren Ende durch Schrot oder Quecksilber beschwerten Glasröhre. Diese Einrichtung, die neuerdings Meifsner (s. dessen Aräometrie) wieder hervorgesucht hat, ist aber, wenn man mindestens zwei Fundamentalpunkte durch Erfahrung be-

Digitized by Google

stimmt, wie es immer rathsam ist und auch Richter gethan hat, weder eine Vereinfachung zur Verfertigung des Instruments, noch sonst eine Verbesserung, hat im Gegentheil den Nachtheil, diesem eine unbequeme Länge zu geben. Richter's Aräometer, so wie mehre ähnliche, sind nicht mehr im Gebrauch, und daher hat eine Angabe über die Bedeutung ihrer Skalen gegenwärtig keinen Nutzen.

Das von Beck in Bern, nach Bentely's Vorschrift, gearbeitete Aräometer hat seinen Nullpunkt beim specifischen Gewichte des Wassers (bei + 10° R.) = 1000, seinen 30sten Grad beim specifischen Gewichte = 850. Zur Zurückführung der Grade auf specifisches Gewicht ist dem Instrument eine Tafel beigegeben, berechnet nach der Formel

$$s' = \frac{1000 \cdot 850 \cdot 30}{850 \cdot 30 \pm 150 \cdot (v' - v)} = \frac{1000 \cdot 170}{170 \pm (v' - v)}$$

Die Tafel selbst, nur 1 darin statt 1000 gesetzt, findet sich weiterhin in der Vergleichung (Trommsdorff's Journ. d. Pharmacie, Bd. IX. St. 1. S. 17.).

Twaddle's Hydrometer ist ein jetzt in England übliches Aräometer für Flüssigkeiten schwerer als Wasser. Es besteht aus sechs gesonderten Instrumenten, deren Skalen an einander schliefsen und so zusammen die specifischen Gewichte von 1000 bis 2000 umfassen. Nach einer Untersuchung von E. Dingler (Polytechn. Journ., Bd. 62. S. 329.) sind diese Instrumente so graduirt, dass sie, wenn sie im Wasser schwimmend an einer Wage aufgehängt und theilweise balancirt worden sind, durch gleiche Gewichte beschwert, um gleiche Grade einsinken. Es sind also, schliefst Dingler, die Abtheilungen auf dem Stiel von gleichem Volum, und folglich ist die Graduirung genau. Gleich darauf heifst es indess, dass, wenn man das specifische Gewicht des Wassers bei + 13° R. = 1000 setze, diese Zahl für jeden Grad Twaddle um 5 Einheiten zunehme; und nach diesem Satz wird dann eine ausführliche Tafel berechnet, von der die nachstehende einen Auszug darstellt.

Grade *Twaddle*	Specif. Gew.	Grade *Twaddle*	Specif. Gew.	Grade *Twaddle*	Specif. Gew.	Grade *Twaddle*	Specif. Gew.
0	1000	50	1250	100	1500	150	1750
10	1050	60	1300	110	1550	160	1800
20	1100	70	1350	120	1600	170	1850
30	1150	80	1400	130	1650	180	1900
40	1200	90	1450	140	1700	190	1950

Es ist jedoch zu bemerken, dass, wenn die Theilstriche gleiche Volume vom Stiele abschneiden, die Grade nicht auch gleichen Unterschieden im specifischen Gewichte entsprechen können. Eins von beiden muss fehlerhaft seyn, entweder die experimentelle Bestimmung, oder der daraus gezogene Schluss. In ermangelnder Gewissheit darüber ist hier das Twaddle'sche Hydrometer unter die Instrumente mit gleichförmiger Theilung gesetzt.

Es mögen nun die Vergleichung der bekannteren Aräometerskalen folgen:

Digitized by Google

Aräometer für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade	*Baumé* nach				Holländisches Aräometer	*Beck*
	Delezennes b. + 10°,0 R.	*Francoeur* b. + 10° R.	*Bohnenberger* b. + 11°,5 R.	*Gilpin* b. + 10° R.	b. + 10° R.	
0	1,0000	1,0000	1,000	1,000	1,000	1,0000
1	1,0072	1,0066	1,007		1,007	1,0059
2	1,0145	1,0133	1,013		1,014	1,0119
3	1,0219	1,0201	1,020	1,020	1,022	1,0180
4	1,0294	1,0270	1,027		1,029	1,0241
5	1,0370	1,0340	1,033		1,036	1,0303
6	1,0448	1,0411	1,040	1,040	1,044	1,0366
7	1,0526	1,0483	1,047		1,052	1,0429
8	1,0606	1,0556	1,055		1,060	1,0494
9	1,0687	1,0630	1,062	1,064	1,067	1,0559
10	1,0769	1,0704	1,069		1,075	1,0625
11	1,0853	1,0780	1,077		1,083	1,0692
12	1,0937	1,0857	1,084	1,089	1,091	1,0759
13	1,1023	1,0935	1,092		1,100	1,0828
14	1,1111	1,1014	1,099		1,106	1,0897
15	1,1200	1,1095	1,107	1,114	1,116	1,0968
16	1,1290	1,1176	1,115		1,125	1,1039
17	1,1382	1,1259	1,123		1,134	1,1111
18	1,1475	1,1343	1,132	1,140	1,143	1,1184
19	1,1570	1,1428	1,140		1,152	1,1258
20	1,1666	1,1515	1,148		1,161	1,1333
21	1,1764	1,1603	1,157	1,170	1,171	1,1409
22	1,1864	1,1692	1,166		1,180	1,1486
23	1,1965	1,1783	1,174		1,190	1,1565
24	1,2068	1,1875	1,183	1,200	1,199	1,1644
25	1,2173	1,1968	1,192		1,210	1,1724
26	1,2280	1,2063	1,201		1,221	1,1806
27	1,2389	1,2160	1,211	1,230	1,231	1,1888
28	1,2499	1,2258	1,220		1,242	1,1972
29	1,2612	1,2358	1,230		1,252	1,2057
30	1,2727	1,2459	1,239	1,261	1,261	1,2143
31	1,2844	1,2562	1,249		1,275	1,2230
32	1,2962	1,2667	1,260		1,286	1,2319
33	1,3083	1,2773	1,270	1,295	1,298	1,2409
34	1,3207	1,2881	1,281		1,309	1,2500
35	1,3333	1,2992	1,291		1,321	1,2593
36	1,3461	1,3103	1,302	1,333	1,334	1,2687
37	1,3592	1,3217	1,313		1,346	1,2782
38	1,3725	1,3333	1,325		1,359	1,2879
39	1,3861	1,3451	1,336	1,373	1,372	1,2977
40	1,3999	1,3571	1,347		1,384	1,3077
41	1,4141	1,3694	1,359		1,398	1,3178
42	1,4285	1,3818	1,371	1,414	1,412	1,3281
43	1,4433	1,3945	1,384		1,426	1,3386
44	1,4583	1,4074	1,396		1,440	1,3492
45	1,4735	1,4206	1,408	1,455	1,454	1,3600
46	1,4893	1,4339			1,470	1,3710
47	1,5053	1,4476			1,485	1,3821
48	1,5217	1,4615		1,500	1,501	1,3934
49	1,5384	1,4758			1,516	1,4050
50	1,5555	1,4902			1,532	1,4167
51	1,5730	1,4951		1,547	1,549	1,4286
52	1,5909	1,5200			1,566	1,4407
53	1,6092	1,5353			1,583	1,4530
54	1,6279	1,5510		1,594	1,601	1,4655

Digitized by Google

Grade	*Baumé* nach *Delezennes* b. + 10°,0 R.	*Baumé* nach *Francoeur* b. + 10° R.	*Baumé* nach *Bohnenberger* b. + 11°,5 R.	*Baumé* nach *Gilpin* b. + 10° R.	Holländisches Aräometer b. + 10° R.	*Beck*
55	1,6471	1,5671			1,618	1,4783
56	1,6667	1,5833			1,637	1,4912
57	1,6868	1,6000		1,659	1,656	1,5044
58	1,7074	1,6170			1,676	1,5179
59	1,7285	1,6344			1,695	1,5315
60	1,7501	1,6522		1,717	1,714	1,5454
61	1,7722	1,6705			1,736	1,5596
62	1,7950	1,6889			1,758	1,5741
63	1,8184	1,7079		1,779	1,779	1,5888
64	1,8423	1,7273			1 801	1,6038
65	1,8669	1,7471			1,823	1,6190
66	1,8922	1,7674		1,848	1,847	1,6346
67	1,9180	1,7882			1,872	1,6505
68	1,9447	1,8095			1,897	1,6667
69	1,9721	1,8313		1,920	1,921	1,6832
70	2,0003	1,8537			1,946	1,7000
71		1,8765			1,974	1,7172
72		1,9000		2,000	2,002	1,7347
73		1,9241			2,031	1,7526
74		1,9487			2,059	1,7708
75		1,9740			2,087	1,7895
76		2,0000				1,8085

Aräometer für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Grade	*Baumé* nach *Delezennes* bei 10° R.	*Baumé* nach *Francoeur* bei 10° R.	*Cartier* nach *Delezennes* bei 10° R.	*Cartier* nach *Francoeur* bei 10° R.	*Beck*
0					1,0000
1					0,9941
2					0,9883
3					0,9826
4					0,9770
5					0,9714
6					0,9659
7					0,9604
8					0,9550
9					0,9497
10	1,0000	1,0000			0,9444
11	0,9929	0,9932	1,0000		0,9392
12	0,9859	0,9865	0,9922		0,9340
13	0,9790	0,9799	0,9846		0,9289
14	0,9722	0,9733	0,9771	0,9764	0,9239
15	0,9655	0,9669	0,9697	0,9695	0,9189
16	0,9589	0,9605	0,9624	0,9627	0,9139
17	0,9524	0,9542	0,9552	0,9560	0,9090
18	0,9460	0,9480	0,9481	0,9493	0,9042
19	0,9396	0,9420	0,9412	0,9427	0,8994
20	0,9333	0,9359	0,9343	0,9363	0,8947
21	0,9272	0,9300	0,9275	0,9299	0,8900
22	0,9211	0,9241	0,9208	0,9237	0,8854

Digitized by Google

Grade	*Baumé* nach		*Cartier* nach		*Beck*
	Delezennes bei 10° R.	*Francoeur* bei 10° R.	*Delezennes* bei 10° R.	*Francoeur* bei 10° R.	
23	0,9151	0,9183	0,9143	0,9175	0,8808
24	0,9091	0,9125	0,9078	0,9114	0,8762
25	0,9033	0,9068	0,9014	0,9054	0,8717
26	0,8975	0,9012	0,8951	0,8994	0,8673
27	0,8918	0,8957	0,8889	0,8935	0,8629
28	0,8861	0,8902	0,8827	0,8877	0,8585
29	0,8806	0,8848	0,8767	0,8820	0,8542
30	0,8751	0,8795	0,8707	0,8763	0,8500
31	0,8696	0,8742	0,8649	0,8707	0,8457
32	0,8643	0,8690	0,8590	0,8652	0,8415
33	0,8590	0,8639	0,8533	0,8598	0,8374
34	0,8537	0,8588	0,8477	0,8545	0,8333
35	0,8486	0,8538	0,8421	0,8491	0,8292
36	0,8435	0,8488	0,8366	0,8439	0,8252
37	0,8384	0,8439	0,8312	0,8387	0,8212
38	0,8334	0,8391	0,8258	0,8336	0,8173
39	0,8285	0,8343	0,8205	0,8286	0,8133
40	0,8236	0,8295	0,8153		0,8095
41	0,8188	0,8249	0,8101		0,8061
42	0,8141	0,8202	0,8050		0,8018
43	0,8094	0,8156	0,8000		0,7981
44	0,8017	0,8111			0,7944
45	0,8001	0,8066			0,7907
46	0,7956	0,8022			0,7871
47	0,7911	0,7978			0,7834
48	0,7866	0,7935			0,7799
49	0,7823	0,7892			0,7763
50	0,7779	0,7849			0,7727
51		0,7807			0,7692
52		0,7766			0,7658
53		0,7725			0,7623
54		0,7684			0,7589
55		0,7643			0,7556
56		0,7604			0,7522
57		0,7565			0,7489
58		0,7526			0,7456
59		0,7487			0,7423
60		0,7449			0,7391

β. Aräometer von veränderlichem Gewicht mit gleichförmiger Skale. Fast alle gebräuchlichen Instrumente dieser Art gehören in die Klasse der besonderen Aräometer, sind nämlich Alkoholometer. Doch kann man hierher rechnen ein von Muschenbroeck vorgeschlagenes Aräometer (*Introduct. II.* §. 1384, wo indess die Angabe, dass der 40ste Grad der Skale einer solchen Flüssigkeit entsprechen soll, die bei gleichem Volum 40 Gran mehr wiege, als Regenwasser, dessen specifisches Gewicht dem Nullpunkte entspricht, keinen Sinn hat, da das Gewicht des Instruments nicht festgesetzt wird) und ein von Desaguliers zur Ermittelung sehr kleiner Unterschiede im specifischen Gewicht bestimmtes (*Cours of experiment. Philosoph., Vol. II. p.* 234.). Die Einrichtung der Instrumente dieser Art bedarf übrigens nach dem bereits Gesagten keiner Erläuterung mehr.

Digitized by Google

Noch ein zur Klasse der allgemeinen Skalen-Aräometer gehöriges, und nur von ihnen in der Form verschiedenes Instrument ist Adie's Schieber-Aräometer (*Sliding-Hydrometer*). Es ist hohl aus Metall gearbeitet und von constantem Gewicht. Der Hals besitzt eine Skale, die begreiflich sowohl eine theoretische oder empirische seyn kann; aber, statt die Einsenkungen des Instruments an den verschiedenen Punkten desselben abzulesen, wird er so weit verschoben, bis immer ein und derselbe Punkt dieser Skale ins Niveau der Flüssigkeit kommt, und der Grad der Verschiebung giebt dann das specifische Gewicht. Da man diesen Punkt natürlich erst nach mehrmaligem Probiren auffinden kann, so hat die Einrichtung schwerlich einen Vorzug.

B. Besondere Aräometer sind solche, die nur für gewisse und zwar gemischte Flüssigkeiten bestimmt sind, und nicht sowohl das specifische Gewicht angeben, als vielmehr den damit in Beziehung stehenden Gehalt an einem ihrer Bestandtheile, bisweilen unmittelbar ausgedrückt in Gewichts- oder Volumsprocenten des Gemisches. Sie heifsen, je nach ihrer Bestimmung, Alkoholometer, Branntweinmesser (*Pèse-esprit*), Weinmesser (Oenometer), Mostmesser (Gleukometer), Bierwage, Bierprober, Milchmesser (Galactometer und Lactometer), Zuckermesser (Saccharometer), Laugenwage, Salpeterspindeln, Solwage, Sol- oder Salzspindel, Gradirwage (*Pèse-sel*), Säuremesser (*Pèse-acide*) u. s. w. Auch bei diesen Instrumenten kann man wieder die mit theoretischer und die mit empirischer Skale unterscheiden, und beide Gattungen wieder in reine und gemischte Aräometer zerfällen, je nachdem das Gewicht derselben unverändert bleibt oder verändert wird.

1) Zu den besonderen Aräometern von unveränderlichem Gewicht mit theoretischer Skale gehören die Alkoholometer von Tralles, Gay-Lussac, Richter und Meifsner.

Die von Tralles und Gay-Lussac sind zweifelsohne die vorzüglichsten, und schon in dem Artikel Alkoholometrie beschrieben worden. Ihre Grade entsprechen nicht gleichen Unterschieden im specifischen Gewicht, sondern denen, welche gleichen Volumprocenten des Alkoholgehalts im Weingeist zukommen.

Richter's Alkoholometer unterscheidet sich von diesen Instrumenten dadurch, dass seine Grade den Alkoholgehalt eines Weingeistes in Gewichtsprocenten des letzteren angeben. Die ihm zum Grunde gelegte Beziehung des specifischen Gewichts zum Alkoholgehalt beruht auf nur fünf experimentellen Bestimmungen (S. 214), die durch eine ganz willkürliche Rechnung interpolirt sind, auch nur für eine einzige Temperatur, nämlich + 16° R., gelten. Die Grundlage dieses Instruments ist also nur eine schwache, und wenn Richter, der, wie es scheint, über die Anfertigung seiner Skale nie etwas Näheres veröffentlicht hat, dieselbe in späteren Jahren beibehalten hat, so muss man sich in der That wundern, dass seine Instrumente noch so stimmen, wie es der Fall ist. Uebrigens ist in dem Artikel Alkoholometrie S. 264 schon gezeigt, wie die Grade, welche man Richter'sche heifst, von den richtigen aus Tralles's Tafeln hergeleiteten Gewichtsprocenten abweichen. Gegenwärtig sollten nur diese berechneten Grade gebraucht werden.

Meifsner's Aräometer haben eine doppelte Skale, für Volums-

Digitized by Google

und für Gewichtsprocente, gegründet auf die bei + 14° R. angestellten Versuche, deren Resultate schon S. 215 mitgetheilt wurden. Diese Instrumente sind nur im Oesterreichschen gebräuchlich, und möchten da, wo man bereits Tralles'sche oder Gay-Lussac'sche Aräometer hat, schwerlich eingeführt werden. Indess kann es zur Beurtheilung der von Anderen mit diesen Instrumenten gemachten Angaben von Nutzen seyn, die Skale derselben näher zu kennen, und daher stehe hier die folgende Tafel, entlehnt aus dem Anhange zu Meifsner's Aräometrie vom Dr. J. R. Joss *). Die Tafel gilt für + 14° R., für welche Temperatur auch überhaupt das Meifsner'sche Aräometer nur gebraucht werden kann, da Reductionstafeln fehlen. Wie die Tralles'schen Grade auf diese Temperatur zurückgeführt sind, ist nicht gesagt. Die Richter'sche Skale bezieht sich auf ein vom Mechanicus Stoppani verfertigtes Instrument

Specifisches Gewicht	Alkoholometer *Tralles* Volums-	*Meifsner* Volums-	*Meifsner* Gewichts-	*Richter* Gewichts- Procente oder Grade	*Beck's* Aräometer-Grade
0,793	100,0	100	100,00	100,0	
0,797	99,1	99	98,68	98,6	
0,801	98,2	98	97,36	97,1	
0,804	97,4	97	96,10	95,1	
0,808	96,6	96	94,87	94,2	
0,811	95,6	95	93,71	93,0	39,6
0,815	94,7	94	92,52	91,5	38,6
0,819	93,8	93	91,36	90,0	37,6
0,822	93,0	92	90,21	88,6	36,9
0,825	92,0	91	88,97	87,5	36,0
0,829	91,0	90	87,70	86,1	35,2
0,832	90,0	89	86,48	85,0	34,4
0,835	88,9	88	85,29	84,1	33,8
0,837	87,9	87	84,13	83,0	33,0
0,840	87,4	86	82,96	82,1	32,5
0,843	86,5	85	81,78	81,2	31,8
0,845	85,6	84	80,66	80,1	31,0
0,848	84,9	83	79,54	79,1	30,4
0,851	83,9	82	78,44	78,1	29,7
0,853	82,8	81	77,37	77,2	29,1
0,857	81,8	80	76,06	76,2	28,5
0,859	81,0	79	74,94	74,8	27,9
0,862	79,8	78	73,86	74,1	27,3
0,864	79,0	77	72,68	73,3	26,8
0,867	78,0	76	71,52	72,0	26,0
0,870	77,0	75	70,38	70,8	25,5
0,872	75,9	74	69,24	69,5	24,8
0,875	75,0	73	68,15	68,4	24,3
0,878	73,8	72	67,07	66,9	23,6
0,881	72,7	71	66,00	65,6	22,9
0,883	71,8	70	64,91	64,7	22,5
0,886	70,7	69	63,79	63,6	21,8
0,889	69,6	68	62,73	62,5	21,3
0,891	68,5	67	61,65	61,3	20,7
0,893	67,6	66	60,61	60,3	20,2

*) Tabellarische Anweisung zur Vergleichung mehr oder minder concentrirter geistiger Flüssigkeiten nach Procenten des Inhaltmafses und zur Darstellung derselben aus alkoholhaltigen Flüssigkeiten und Wasser; ein vervollständigender Anhang zu P. T. Meifsner's Aräometrie (Wien, 1836).

Digitized by Google

Specifisches Gewicht	Alkoholometer *Tralles* Volums-	Alkoholometer *Meifsner* Volums-	Alkoholometer *Meifsner* Gewichts-	Alkoholometer *Richter* Gewichts-	*Beck's* Aräometer-Grade
	Procente oder Grade				
0,896	66,5	65	59,56	59,0	19,7
0,898	65,6	64	58,52	58,2	19,3
0,901	64,7	63	57,45	57,3	18,8
0,903	63,6	62	56,41	56,3	18,4
0,905	62,4	61	55,36	55,2	17,8
0,908	61,3	60	54,32	54,0	17,3
0,910	60,4	59	53,27	52,8	16,8
0,912	59,5	58	52,26	51,7	16,4
0,915	58,4	57	51,22	50,6	15,9
0,917	57,3	56	50,22	49,4	15,3
0,919	56,4	55	49,22	48,4	15,0
0,921	55,3	54	48,22	47,3	14,5
0,924	54,3	53	47,22	46,4	14,1
0,926	53,4	52	46,23	45,4	13,6
0,928	52,3	51	45,24	44,3	13,2
0,930	50,9	50	44,26	43,2	12,7
0,932	49,8	49	43,24	42,0	12,3
0,934	48,7	48	42,28	41,2	11,8
0,936	47,7	47	41,33	40,3	11,4
0,938	46,6	46	40,35	39,3	11,3
0,940	45,7	45	39,32	38,8	10,8
0,942	44,6	44	38,26	37,7	10,4
0,944	43,4	43	37,26	36,7	10,0
0,946	42,3	42	36,31	35,8	9,7
0,948	41,4	41	35,42	34,8	9,4
0,949	40,4	40	34,52	34,0	9,1
0,951	39,2	39	33,63	32,9	8,8
0,953	37,9	38	32,73	31,5	8,4
0,955	36,6	37	31,78	30,4	8,0
0,956	35,5	36	30,82	29,7	7,8
0,958	34,5	35	29,87	28,7	7,6
0,960	33,4	34	28,93	28,0	7,3
0,961	32,5	33	27,93	27,0	7,0
0,962	31,4	32	27,00	26,0	6,7
0,963	30,4	31	26,15	25,2	6,5
0,964	29,5	30	25,31	24,4	6,3
0,965	28,4	29	24,46	23,5	6,1
0,967	27,4	28	23,61	22,5	5,8
0,968	26,5	27	22,77	22,0	5,6
0,969	25,5	26	21,85	21,2	5,4
0,970	24,4	25	20,92	20,2	5,2
0,971	23,3	24	20,00	19,3	5,1
0,972	22,6	23	19,16	18,4	4,8
0,973	21,4	22	18,31	18,0	4,6
0,975	20,4	21	17,46	17,3	4,4
0,976	19,3	20	16,58	16,4	4,3
0,977	18,4	19	15,75	15,5	4,1
0,978	17,5	18	15,00	15,0	3,9
0,978	16,6	17	14,18	14,4	3,7
0,979	15,5	16	13,30	13,7	3,5
0,980	14,5	15	12,30	13,0	3,4
0,981	13,5	14	11,36	12,5	3,3
0,982	12,5	13	10,54	11,8	3,1
0,983	11,7	12	9,71	11,0	2,9
0,985	10,7	11	8,87	10,4	2,7
0,986	9,4	10	8,06	9,4	2,4
0,987	8,4	9	7,28	8,6	2,2

Digitized by Google

Specifisches Gewicht	Alkoholometer *Tralles* Volums-	Alkoholometer *Meifsner* Volums-	Alkoholometer *Meifsner* Gewichts-	Alkoholometer *Richter* Gewichts-	*Beck's* Aräometer-Grade
	Procente oder Grade.				
0,989	7,4	8	6,52	7,5	1,9
0,990	6,0	7	5,76	6,5	1,7
0,992	5,2	6	4,94	5,7	1,5
0,993	4,3	5	4,10	4,8	1,3
0,994	3,3	4	3,29	3,8	1,0
0,996	2,3	3	2,47	3,0	0,7
0,997	1,6	2	1,65	2,0	0,4
0,999	0,4	1	0,83	1,0	0,2

2) Zu den besonderen Aräometern von veränderlichem Gewicht mit empirischer Skale gehören die in England vormals oder noch jetzt gebräuchlichen Alkoholometer (oder Hydrometer, wie sie von ihren Urhebern genannt wurden) von Clarke, Jones, Dicas, Quin, Atkins, Speer und Sikes.

Clarke's Hydrometer ist das älteste dieser Instrumente, und lange in England fast allgemein angewandt. Es hat allen folgenden zum Vorbilde gedient. Sein Hals besitzt nur drei Marken, die mittlere für Probespiritus und die beiden anderen für Weingeist von $^1/_{10}$ unter oder über Probe. Es ist von Metall und hat zwei hohle Kugeln, von denen die untere kleinere abgeschroben werden und durch andere mehr oder weniger beschwerte ersetzt werden kann (*Philos. Transact.*, 1730, *p.* 277.).

Jones's, Dicas's und Quin's Hydrometer haben im Ganzen die Einrichtung des ebengenannten, nur besitzen sie mehre vollständige Skalen, entsprechend den Zulage-Gewichten, die oben auf den Hals gesteckt werden, und deren bei ersterem vier an der Zahl sind, beim zweiten gar 36. Sie besitzen ferner ein Thermometer, und die beiden letzten verschiebbare Skalen, um die wegen der Temperatur berichtigten Angaben sogleich ablesen zu können. Sie geben nicht blos den Alkoholgehalt oder das specifische Gewicht des Weingeistes an, sondern auch die Verdichtung, welche Alkohol und Wasser darin erfahren haben. Eine nähere Beschreibung dieser Instrumente möchte jetzt wohl ziemlich überflüssig seyn.

Atkins's Hydrometer ist auch den obigen ähnlich, und dürfte nur den Vorzug haben, dass dabei die Gilpin'schen Versuche zum Grunde gelegt sind. Auf dem quadratischen Halse befindet sich eine Skale von 55 gleich grofsen Theilen, und durch vier ringförmige, seitwärts aufgeschnittene Mafsen von verschiedenem Gewicht, die sich einzeln auf einen unterhalb des ellipsoïdischen Behälters befindlichen kegelförmigen Fortsatz schieben lassen, und also beim Gebrauch in der Flüssigkeit schweben *), kann sie gleichsam aufs Fünffache verlängert werden (Fig 2, Taf. V.). Ohne Zulage-Gewicht umfasst die Skale die spe-

*) Bei dieser Vorrichtung wird begreiflicherweise, selbst bei Aufsteckung gleich grofser Mafsen, das Gewicht des Instruments in den verschiedenen Weingeistsorten nicht durch eine constante Gröfse vermehrt, da das Gewicht einer in einer Flüssigkeit schwebenden Mafse verschieden ist nach dem specifischen Gewicht dieser Flüssigkeit.

Digitized by Google

cifischen Gewichte 0,806 bis 0,843; mit Nro. I. die von 0,843 bis 0,880; mit Nro. II. die von 0,880 bis 0,918; mit Nro. III. die von 0,918 bis 0,958, und endlich mit Nro. IV. die von 0,958 bis 1000, dem specif. Gewicht des Wassers bei + 55° F. Das Instrument wiegt 400 Gran, und die Zulage-Gewichte der Reihe nach 20, 40, 61 und 84 Gran.

Zur Herleitung des Gesuchten aus den unmittelbaren Angaben des Instruments dienen zwei der in England so beliebten Rechenstäbe von eigenthümlicher Construction. Diese geben an: den Gehalt des Weingeistes, in Volumen, an Probe (*Proof*, Weingeist von 0,920 specif. Gewicht bei 60° F.), den Vergleich mit den analogen Angaben der Instrumente von Clarke und Dicas, und endlich die Concentration, d. h. die Raumverminderung, welche stattfindet, wenn man den untersuchten Weingeist durch Vermischung mit Wasser auf die Probe bringt, falls er über Probe ist, oder die Raumverminderung, welche entsteht, wenn man dem Probespiritus die Stärke des gegebenen ertheilt, falls dieser unter Probe ist *). Auch vollziehen diese Rechenstäbe die Berichtigung wegen der Temperatur, die mit einem neben dem Instrumente eingetauchten Thermometer gemessen werden muss. Eine nähere Beschreibung und Abbildung dieses Hydrometers findet sich in Atkins's *Relation between the specific gravities and the strength of spirituous Liquors*, *London* 1803, und in Gilb. Annal., Bd. 38. S. 432. Es ist indess ohne Kenntniss der Grundsätze, nach welchen die Rechenstäbe verfertigt sind, schwer zu glauben, dass sie ihren Zweck vollkommen erfüllen. Gut eingerichtete Tafeln, wie die, welche Gay-Lussac seinem Alkoholometer beigegeben hat (s. S. 237), sind ohne Widerrede vorzüglicher, da sie, bei gröfserer Zuverlässigkeit, gleiche Bequemlichkeit gewähren, wie die logarithmischen Rechenstäbe **).

Speer's Hydrometer hat einen achtseitigen Hals mit eben so vielen Skalen, um daran den Gehalt des Weingeistes an Probespiritus für die Temperaturen 35°, 40°, 45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70° F. ablesen zu können. Für die dazwischen liegenden Temperaturen werden die Correctionen durch vier kleine Stifte gefunden, die in den Senker (den unter der Kugel befindlichen Theil des Instruments) eingesteckt werden: ein Verfahren, das begreiflich nur annähernd richtig seyn kann. (*Speer's Enquiry into the causes of the Errors and Irregularities which take*

*) Wenn man in England sagt, ein Weingeist sey z. B. 30 pCt. über Probe, so heifst dies, es würden 100 Mafs von ihm bei Verdünnung mit Wasser 100 + 30, d. h. 130 Mafs Probespiritus liefern, und wenn gesagt wird, ein Weingeist sey 30 pCt. unter Probe, so meint man, 100 Mafs desselben enthalten 100 — 30, d. h. 70 Mafs Probespiritus.

**) Tralles's Tafeln sind zum praktischen Gebrauch weder bequem noch ausführlich genug, und daher kommt es, dass man sich selbst in Berlin einer unglaublich rohen und offenbar unrichtigen Methode zur Correction des Einflusses der Temperatur bedient. Die Berliner Alkoholometer sind nämlich mit zwei Skalen versehen, einer Tralles'schen und einer Richter'schen. Wenn nun das Thermometer nicht gerade 12°,5 R. anzeigt, für welche Temperatur es construirt ist, so geht man von dem Punkt, welchen die Tralles'sche Skale unmittelbar für einen Weingeist angiebt, zu dem gegenüberliegenden der Richter'schen Skale über, zählt auf dieser Skale so viele Grade auf- oder abwärts, als das Thermometer unter oder über 12°,5 R. steht, und geht dann wieder zu dem gegenüberliegenden Punkte der Tralles'schen Skale zurück. — Es wäre sehr verdienstlich, wenn Jemand sich die Mühe nehmen wollte, den Tralles'schen Tafeln VI., VII., VIII. (S. 231—233) die Form und Ausdehnung der Gay-Lussac'schen zu geben.

Digitized by Google

place in ascertaining the Strength of spirituous Liquors by the Hydrometer. London, 1802.; auch *Phil. Mag., Vol. XIV., p.* 151.)

Sikes's Hydrometer, das gegenwärtig in England bei Erhebung der Branntweinsteuer gebraucht wird, ist als eine Verbesserung des Atkins'schen Instruments zu betrachten, und hat im Aeufsern auch ganz die Form desselben. Es trägt auf seinem vierseitigen Stiel eine in 11 gleiche Theile getheilte Skale und ist mit 9 Zulage-Gewichten versehen, 8 ringförmigen, die einzeln auf den unteren in die Flüssigkeit getauchten Stiel des Instrumentes geschoben werden, und ein parallelepipedisches, das oben auf den Hals gesteckt wird. Die ringförmigen Gewichte sind der Reihe nach mit den Zahlen 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 bezeichnet. Aus der Summe der Zahl des gerade angesteckten Gewichts und der von der Skale angegebenen Zahl findet man mit Hülfe einer dem Instrumente beigegebenen Tafel den Gehalt des Weingeistes an Probespiritus in Procenten. Das parallelepipedische Gewicht wiegt 60, d. h. $^1/_{12}$ vom Gewicht des ganzen Instruments. Wenn dieses Gewicht oben und das ringförmige Gewicht Nro. 6 unten aufgesteckt ist, sinkt das Instrument in Wasser von 51° F. bis zum sogenannten Probepunkt. Und wenn dann das erstere Gewicht abgezogen wird, muss das Instrument in Probespiritus bis zu demselben Punkte einsinken *).

Alle diese Hydrometer oder Alkoholometer mit Zulage-Gewichten sind aus Metallblech gearbeitet **).

Ueber die anderweitigen zur Ermittelung des specifischen Gewichts von Salzlösungen oder Getränken dienenden Aräometer noch etwas Ausführliches zu sagen, wäre überflüssig. Ihre Skalen, die meistens gleich grofse Abtheilungen besitzen, sind nach Ort und Zweck des Gebrauchs so verschieden, und haben dabei so wenig Eigenthümliches, dass eine Beschreibung derselben keinen Nutzen hätte.

Die für einfache Lösungen bestimmten Instrumente dieser Art, z. B. die Laugenprober, Pottaschenwagen, Soolwagen, Salpeterspindeln, Säure- und Zuckermesser erfüllen ihren Zweck vollkommen, weil man, selbst bei gleichförmiger Abtheilung des Halses, doch mit Hülfe einer Tafel, immer den Gehalt der Flüssigkeit an Aetzkali, Pottasche, Kochsalz, Salpeter, Säure oder Zucker dadurch finden kann. Die für zusammengesetztere Flüssigkeiten bestimmten aber, z. B. die Wein-, Bier-, Most-, Milch- und Lohbrühe-Messer, entsprechen ihrem Zweck nur unvollkommen, da die Güte dieser Flüssigkeiten nie blos durch das specifische Gewicht bedingt wird, ihnen auch Substanzen beigemengt werden oder werden können, die das specifische Gewicht als Kriterium der Aechtheit trüglich machen. Es gilt dies namentlich vom Weinmesser (s. Oenometer). Specielleres

---

*) Nach einer Parlamentsacte vom 22sten Jul. 1816 (der sogenannten Hydrometer-Acte) soll bei 51° F. der Probespiritus $^{12}/_{13}$ so viel wiegen, als ein gleiches Volumen Wasser, und folglich das specifische Gewicht 0,923077 haben. — Man scheint sich aber doch nicht immer nach dieser Bestimmung zu richten, denn Turner (*Elements of chemistry, Edit.* 5. *p.* 878) sagt, Probespiritus bestehe aus gleichen Gewichten absoluten Alkohols und Wasser, und habe das specifische Gewicht 0,917; er setzt hinzu, der zu Tincturen angewandte sey nur von 0,930 und 0,935 specif. Gewicht.

**) Dasselbe gilt von Ramsden's Hydrometer, das eine gleichförmig getheilte Skale und keine Zulage-Gewichte besitzt (*Journ. de phys., T. XL. p.* 432.).

Digitized by Google

über einige andere dieser Instrumente unter den betreffenden Flüssigkeiten.

Was die Aräometer für einfache Lösungen betrifft, so haben sie mitunter nur eine einzige Marke, wenn sie nur dazu dienen sollen, bei der Lösung (z. B. einer Salzlösung zum Behufe der Kristallisation) eine bestimmte Stufe von Concentration anzuzeigen.

II. Gewichts-Aräometer.

Das Eigenthümliche der wahren Gewichts-Aräometer besteht darin, dass sie an ihrem Halse, statt der Skale, nur eine einzige Marke besitzen, und dass sie durch Abänderung ihres Gewichts, welche durch Auflegung von Mafsen auf einen oben am Halse befindlichen Teller geschieht, in Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte immer bis zu dieser festen Marke eingesenkt werden. Das Volum der verdrängten Flüssigkeit ist also constant, und da das Gewicht desselben nothwendigerweise dem des Instruments gleich seyn muss, so ist letzteres das Mafs des specifischen Gewichts der Flüssigkeit. Sind demnach s, s', $s_,$ die specifischen Gewichte dreier Flüssigkeiten, und p, p', $p_,$ die Gewichte des in dieselben bis zur festen Marke versenkten Instruments (von denen p das Gewicht des unbelasteten Instruments seyn mag), so ist:

$$\frac{p}{s} = \frac{p'}{s'} = \frac{p_,}{s_,} = v$$

wenn v das constante Volum von dem bis zur festen Marke eingetauchten Theile des Instruments bezeichnet. Hieraus folgt zunächst:

$$p' - p_, = v\,(s' - s_,)$$

d. h. die Gewichtsänderung, welche für das Instrument beim Uebergange von einer Flüssigkeit zu einer anderen nöthig wird, ist dem Unterschiede im specifischen Gewichte dieser Flüssigkeiten proportional, und zwar wird sie desto beträchtlicher, je gröfser das eingetauchte constante Volum v des Instrumentes ist.

Bei einem Skalen-Aräometer hat man für die Volums-Aenderungen, die dessen eingetauchter Theil unter gleichen Umständen erleidet, den Ausdruck:

$$v' - v_, = p\,(1/s' - 1/s_,) = -\frac{p\,(s' - s_,)}{s'\,s_,}$$

worin p das constante Gewicht dieses Instruments bezeichnet.

Während also für gleich grofse Unterschiede in den specifischen Gewichten die Gewichtsänderungen bei einem Gewichts-Aräometer constant bleiben, was für Werthe die specifischen Gewichte auch haben mögen, nehmen bei einem Skalen-Aräometer die Volumsänderungen seines eingetauchten Theils zu oder ab, so wie umgekehrt die specifischen Gewichte ab- oder zunehmen.

Wenn daher beide Instrumente von gleicher Gröfse und Gestalt angefertigt würden, so dass sie sich bei einer gleichen Aenderung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit um ein gleiches Stück ihres Halses höben oder senkten, so hätte das Gewichts-Aräometer bei schweren Flüssigkeiten, das Skalen-Aräometer bei leichten den Vorzug der gröfseren Genauigkeit, vorausgesetzt, dass man bei beiden Instrumenten die Coincidenz des betreffenden Punktes mit dem Niveau der Flüssigkeit mit gleicher Genauigkeit beobachten könnte.

Es ist also nicht allgemein richtig, wenn man sagt, das Gewichts-

Digitized by Google

Aräometer sey empfindlicher oder gebe kleinere Unterschiede im specifischen Gewicht an, als das Skalen-Aräometer. Der Satz gilt nur, weil man in der Regel beide Instrumente nicht von gleicher Gestalt und Gröfse macht und machen kann.

Die Ursache hievon ist einleuchtend. Die Genauigkeit beider Instrumente wächst, bei gleichem Volum ihres Körpers, mit der Dünnheit ihres Halses. Wollte man nun bei einem Skalen-Aräometer den Hals sehr dünn machen, so würde nicht nur die Anbringung der Skale darauf mit Schwierigkeit verknüpft seyn, sondern er müsste auch, damit die Skale den gehörigen Umfang bekäme, sehr lang gemacht werden, und dadurch würde er sehr leicht Beschädigungen ausgesetzt seyn, selbst wenn man das ganze Instrument von Metall verfertigte. Bei einem Gewichts-Aräometer dagegen kann der Hals sehr kurz seyn, und die Anbringung einer einzigen Marke darauf hat selbst bei grofser Dünnheit desselben keine Schwierigkeit. Daher kann man auch bei ihm den Körper beliebig grofs nehmen, den Hals auf wenigstens eine Viertellinie im Durchmesser zurückführen, und so dem Instrumente jeden gewünschten Grad von Genauigkeit und Empfindlichkeit verleihen. Besonders ist dies der Fall, wenn man das Instrument hohl aus Metall verfertigt, was daher auch in der Regel geschieht. Bei einem so grofsen Grade von Empfindlichkeit des Instruments ist es aber durchaus nöthig, auf die Temperatur zu achten und für dieselbe, wenn sie bei den auf ihr specifisches Gewicht zu prüfenden Flüssigkeiten nicht gleich ist, die, natürlich auch nach dem Material des Instruments verschiedene, Berichtigung anzubringen.

Besteht die Gewichtsänderung des Instruments in einer Gewichtsvermehrung, herbeigeführt durch auf seinen Teller gelegte Gewichte, so wird die feste Marke am Halse der leichtesten Flüssigkeit, die man damit prüfen kann, entsprechen. Natürlicherweise lässt es sich aber auch so einrichten, dass das Instrument erst bei einer gewissen Belastung bis zur Marke in die Normalflüssigkeit (z. B. Wasser) einsinkt, und dann durch Vermehrung oder Verminderung dieser Belastung zugleich für Flüssigkeiten schwerer oder leichter als die normale anwendbar wird. Immer muss dabei das Instrument durch Einschüttung von Schrot oder Quecksilber in seinen hohlen Körper so beschwert seyn, dass es bei allen Lasten, die man oben auf seinen Teller legt, senkrecht zu schwimmen vermöge. Für den Gebrauch ist auch nothwendig, dass man wisse, wie viel das Instrument wiege, sey es für sich allein oder mit der eben genannten Normalbelastung.

Arten des Gewichts-Aräometers. Die bekanntesten derselben sind die von Fahrenheit, Tralles, Nicholson und Charles. Die letzteren dienen auch zur Bestimmung des specifischen Gewichts bei starren Körpern.

Fahrenheit's Aräometer ist das Vorbild aller späteren Instrumente dieser Art geworden. Zwar sind schon vor Fahrenheit ähnliche Aräometer vorgeschlagen, allein diesem Künstler (einem geborenen Danziger, † 1740) gebührt das Verdienst, zuerst ein solches Werkzeug mit einer einzigen festen Marke am Halse und einem Teller obenauf verfertigt zu haben. Die feste Marke entspricht Weingeist oder Terpenthinöl; bei einer schwereren Flüssigkeit hat man Gewichte in den Teller zu legen, damit das Instrument bis zur Marke einsinkt (Taf. V., Fig. 3). Wiegt nun das Instrument 500 Gran, und hat man bei der zweiten Flüssigkeit 20 Gran zuzulegen, so verhält sich das specifische Gewicht

Digitized by Google

dieser zu dem der ersten Flüssigkeit, wie 520 zu 500. Der Gebrauch dieses Instruments, wie im Grunde der aller übrigen Gewichts-Aräometer, ist also sehr einfach (*Phil. Transact.*, 1720, *XXIII.* 140.). — Schmidt in Giefsen hat späterhin dem Instrumente eine vortheilhaftere Gestalt gegeben, ihm nämlich zwei mit Quecksilber gefüllte Gefäfse von ungleichem Gewicht beigefügt, die einzeln unten angehängt werden, und dadurch das Instrument geschickt machen, sowohl leichte als schwere Flüssigkeiten zu untersuchen. Auch sind die Gewichte, welche oben in den Teller gelegt werden, so abgeglichen, dass sie sogleich das specifische Gewicht angeben, wozu natürlich nur nöthig ist, dass sie Hundertel oder Tausendstel vom Gewicht des Instruments, mit der einen oder anderen constanten Belastung, angeben. Wöge das Instrument (mit Einschluss des grofsen Anhängegewichts) 1000 Gran, und sänke es in Wasser bis zur Marke ein, so wird jeder für eine andere Flüssigkeit zugelegte Gran einem Ueberschuss von 0,001 im specifischen Gewicht derselben entsprechen (Gren's Journ., Bd. VII., S. 186.).

Tralles's Senkwage weicht nur in der Form von Fahrenheit's Aräometer ab. Es ist nämlich der Teller oben am Halse durch eine Schale ersetzt, die von einem zweimal rechtwinklich gebogenen Arme unter dem Gefäfs gehalten wird, wie ohne weitere Beschreibung aus der Fig. 4, Taf. V., ersichtlich ist. Da die in der Flüssigkeit schwimmende Glaskugel grofs und der Hals verhältnissmäfsig dünn ist, so hat das Instrument einen sehr hohen Grad von Empfindlichkeit. Es kann auch als gewöhnliche Wage gebraucht werden, wenn man erstlich den zu wägenden Körper in die Schale bringt und so viel Gramme zulegt, dass die Marke am Halse in das Niveau der Flüssigkeit tritt, dann aber den Körper herabnimmt und statt seiner so viel Gramme hinzufügt, bis die Marke wiederum einspielt. Diese Zahl von Grammen ist dann das Gewicht des Körpers (Gilb. Annal., Bd. 30. S. 384. u. Bd. 38. S. 401.).

Nicholson's Hydrometer hat gewöhnlich die Fig. 5 Taf. V., abgebildete Gestalt, und wird in der Regel aus Metallblech verfertigt. Es dient zur Bestimmung des specifischen Gewichts sowohl flüssiger als auch fester Körper, und dieser letzte Umstand macht seine wesentliche Verschiedenheit von dem Fahrenheit'schen Instrumente aus. Für Flüssigkeiten ist es ähnlich eingerichtet, wie das Schmidt'sche Aräometer. Mit einer Mafse von 1000 Gran, die oben in den Teller gelegt wird, sinkt es in Wasser von 60° F. bis zur Marke ein. Bei einer anderen Flüssigkeit hat man zur Einstellung dieser Marke noch eine gröfsere oder geringere Zahl x von Granen nöthig. Ist nun W das Gewicht des Aräometers und das specifische Gewicht des Wassers $= 1$, so wird s, das der anderen Flüssigkeit, durch die Proportion gefunden:

$$W + 1000 : W \pm x = 1 : s$$

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts eines festen Körpers ist unten der kleine Eimer angebracht, und es wird dabei folgendermafsen verfahren. Man lässt das Instrument auf Wasser schwimmen, legt den Körper auf den oberen Teller, und fügt nun so viel Gewichte hinzu, bis die Marke einspielt. Hat man 400 Gran hinzulegen müssen, so wird der Körper 600 Gran wiegen. Nun nehme man diesen Körper vom Teller und lege ihn unten in den Eimer. Da sein Gewicht jetzt theilweis vom Wasser aufgewogen wird, so spielt die Marke nicht mehr ein. Man wird also, um dies wieder zu bewirken, eine neue Anzahl von Granen

Digitized by Google

in den oberen Teller legen müssen, z. B. 500. Diese 500 Gran sind das Gewicht einer dem Körper an Volum gleichen Wassermasse, und wenn man daher mit ihnen in die 600 Gran, welche der Körper in der Luft wiegt, dividirt, so erhält man das specifische Gewicht desselben, für dieses Beispiel, 1,200. Das Wasser braucht dabei nicht nothwendig die Temperatur 60° F. zu haben; es könnte auch irgend eine andere, z. B. die von 70° F., besitzen. Nur würde man dann, um das absolute Gewicht des Körpers richtig zu erhalten, zuvor ermitteln müssen, welche von 1000 verschiedene Zahl von Granen erforderlich wäre, um das Instrument in Wasser von dieser Temperatur bis zur Marke einzusenken. Auch würde man natürlich das specifische Gewicht des Körpers gegen das des Wassers von 70° F. bekommen. (*Manchester Memoirs, Vol. II. p.* 570 u. *Nichols. Natural. Philosoph., Vol. II. p.* 16.)

Das Nicholson'sche Instrument, gut ausgeführt, gewährt allerdings einen bedeutenden Grad von Genauigkeit, und es ist daher von früheren Mineralogen, besonders von Haüy, zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Mineralien benutzt worden. Indess wird es doch gegenwärtig nicht oder sehr selten noch dazu gebraucht, weil es im Grunde ein überflüssiges Instrument ist. Mittelst einer guten Wage, die ohnedies in den Händen eines jeden Mineralogen und Chemikers seyn muss, lässt sich, mittelst einer kleinen Hülfsvorrichtung, das specifische Gewicht eben so schnell und doch noch mit gröfserer Genauigkeit bestimmen. Nur in besonderen Fällen, z. B. auf Reisen, und wenn eine schnelle Bestimmung, ohne die letzte Schärfe, verlangt wird, hat das Nicholson'sche Instrument Vorzüge.

Charles's *Hydromètre thermométrique* und *Aréomètre-balance*, die man in Biot's *Traité de physique, T. I. p.* 414 *u.* 433, ausführlich beschrieben findet, unterscheiden sich wesentlich gar nicht von den eben erwähnten Instrumenten. Das erstere hat den Zweck, die specifischen Gewichte einer und derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, und da diese verhältnissmäfsig wenig verschieden sind, so ist demnach dem Instrument durch einen grofsen Körper und dünnen Hals ein hoher Grad von Empfindlichkeit gegeben. Bei seinem Gebrauch muss natürlich die Temperatur sorgfältig beobachtet und darnach das Volum des Instruments berichtigt werden. Biot hat damit das specifische Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, aber die Resultate weichen von den späteren Untersuchungen nicht unbedeutend ab. — Das zweite Instrument ist eigentlich ein Nicholson'sches Aräometer, und dient, wie dieses, zur Bestimmung des specifischen Gewichts von festen Körpern. Statt des Eimers hat es einen Korb von Silberdraht, der, weil sich weniger Luft darin festsetzen kann, ohne gesehen zu werden, allerdings den Vorzug verdient. Dieser Korb kann umgekehrt werden, und so ist man im Stande, auch Körper von geringerem specifischen Gewicht als Wasser, zu untersuchen. Das Verfahren dabei ist übrigens dem früheren gleich; nur wird man, wenn ein solcher Körper unter den Korb gebracht ist, mehr Grane oder Gramme auf den Teller legen müssen, als der Körper in der Luft wog.

Guyton de Morveau's Gravimeter ist ebenfalls ein in der Hauptsache von Nicholson's Aräometer nicht verschiedenes Instrument. (*Ann. de chim., Vol. XXI. p.* 3.)

An die eben beschriebenen Instrumente schliefsen sich noch zwei an, die wiederum gemischte Aräometer heifsen könnten, da sie, neben

Digitized by Google

der Einrichtung eines Gewichts-Aräometers, eine Skale besitzen. Es sind die Aräometer oder Gravimeter von Bustamente und Baumgartner, welche beide nur den Zweck haben, das specifische Gewicht fester Körper, besonders Mineralien, zu bestimmen.

Bustamente's Instrumente nebst Zubehör sieht man in Fig. 6, 7 und 8, Taf. V., abgebildet. Der kegelförmige Körper *abcde* ist hohl von Metallblech und mit der nöthigen Belastung von Schrot versehen; seine schüsselförmige Deckplatte *afb* dient statt des Eimers am Nicholson'schen Instrument. Der Hals ist von Glas und mit einer in gleich grofse Theile getheilten Skale versehen; obenauf trägt er den Teller. Fig. 7 zeigt das Instrument in der zinnernen Büchse, in welche es beim Transport eingeschlossen wird; diese Büchse dient auch zur Aufnahme des Wassers, welches zum Gebrauch des Instruments erfordert wird. Das Instrument ist so abgeglichen, dass es, unbeschwert, bis zur Basis *ab* des Kegels in Wasser einsinkt; um es bis zum Nullpunkt der Skale, dessen Lage übrigens willkürlich ist, zu versenken, muss man auf den oberen Teller ein gewisses Gewicht legen. Ist dies geschehen, und man will nun ein Mineral auf sein specifisches Gewicht untersuchen, so legt man auch dieses zuvörderst auf den oberen Teller. Dadurch sinkt das Instrument bis zu einem gewissen Punkt ein, z. B. bis zum Strich 51 der Skale. Hierauf bringt man das Mineral aus dem Teller *rs* in die untere Schüssel *afb*, ohne das Zulage-Gewicht vom Teller zu nehmen. Jetzt wird das Instrument weniger tief, z. B. bis zum Theilstrich 34, einsinken. Aus diesen beiden Datis ergiebt sich nun das specifische Gewicht des Minerals; es ist $= \frac{51-0}{51-34} = 3$. Worauf diese Rechnung beruht, wird aus dem bei Nicholson's Aräometer Gesagten klar werden, wenn man erwägt, dass hier die gleichgrofsen Skalentheile die Stelle der dort auf den Teller gelegten Gewichte vertreten. Es wird auch einleuchtend seyn, dass das Instrument vor Auflegung des Minerals nicht nothwendig bis zum Nullpunkt der Skale ins Wasser gesenkt zu seyn braucht. Tauchte es z. B. bis zum Theilstrich 4 ein, so hätte man, statt der Zahlen 51, 34 und 0, die: 55, 38 und 4, und dann $\frac{55-4}{55-38} = 3$, wie vorhin. Da es immer etwas schwierig ist, genau zu beobachten, welcher Strich der Skale ins Niveau der Flüssigkeit fällt, besonders hier, wo die Abtheilungen klein und das Instrument von einer Metallbüchse umgeben ist, so werden die Senkungen des Instruments an zwei seidenen Fädchen abgelesen, die dies- und jenseits seines Halses quer über die Büchse ausgespannt und aufserhalb am Knöpfchen befestigt sind, wie es Fig. 8 zeigt. Die Ablesung geschieht dann durch den Ausschnitt *xy*, und ist allerdings einer bedeutenden Genauigkeit fähig; wenn indess das Resultat einen gleichen Grad von Genauigkeit haben soll, so muss freilich auch eine Berichtigung für die Veränderung angebracht werden, welche der Wasserspiegel durch das mehr oder minder beträchtliche Einsenken des Aräometers und durch die Einführung des gewogenen Körpers in das Wasser erfährt.

Baumgartner's Aräometer ist in der Hauptsache dem eben beschriebenen ähnlich; nur hat es die Gestalt des Nicholson'schen Instruments und ist am Halse mit zwei Skalen versehen, wodurch die kleine bei Bustamente nothwendige Rechnung umgangen wird, freilich nicht ohne eine andere wiederum einzuführen. Die eine dieser Skalen (*A*)

Digitized by Google

hat gleich grofse Theile und zählt, von unten nach oben, von 1 bis 100. Die andere (*B*) hat eine ungleichförmige Theilung und beruht auf Folgendem: Wenn p das Gewicht eines Körpers in Luft und p' dasselbe in Wasser bezeichnet, so hat man für sein specifisches Gewicht s den Ausdruck:

$$s = \frac{p}{p - p'}$$

Die Gewichte p und p' sind gegeben an der Skale (*A*) durch die Punkte, bis zu welchen das Instrument einsinkt, wenn man den zu wägenden Körper, z. B. ein Mineral, erstlich auf den Teller oben und dann in den Eimer unten legt, und das Instrument für sich bis zum Nullpunkt dieser Skale eintaucht. Ist nun p eine constante Zahl, z. B. 100, so entspricht jedem p' ein gewisses s, und wenn die verschiedenen Werthe von p' durch die Theilstriche von *A* vorgestellt werden, so wird man jedem derselben gegenüber den entsprechenden Werth von s schreiben können. Die zweite Skale (*B*) giebt nun diese Werthe von s, und zwar sind nur solche Theilstriche gezogen, welche gleich grofsen Unterschieden dieser Werthe entsprechen, wodurch sie dann nothwendig, gemäfs der obigen Formel, ungleiche Abstände von einander bekommen. Die Correspondenz der Theilstriche beider Skalen ergiebt sich durch folgende Tafel:

Entsprechende Theile		Entsprechende Theile		Entsprechende Theile	
der Skale (*A*)	der Skale (*B*)	der Skale (*A*)	der Skale (*B*)	der Skale (*A*)	der Skale (*B*)
100		83,4	6,0	52,4	2,1
95,0	20	82,8	5,8	50,0	2,0
94,8	19	82,2	5,6	48,8	1,95
94,5	18	81,5	5,4	47,4	1,90
94,1	17	80,8	5,2	45,8	1,85
93,7	16	80,0	5,0	44,5	1,80
93,3	15	79,2	4,8	42,9	1,75
92,9	14	78,3	4,6	41,2	1,70
92,3	13	77,3	4,4	39,4	1,65
91,7	12	76,2	4,2	37,5	1,60
91,3	11,5	75,0	4,0	35,5	1,55
91,0	11	73,7	3,8	33,3	1,50
90,5	10,5	72,2	3,6	31,0	1,45
90,0	10	70,6	3,4	28,6	1,40
89,5	9,5	68,8	3,2	25,9	1,35
88,9	9,0	66,7	3,0	23,0	1,30
88,3	8,5	65,5	2,9	20,0	1,25
87,5	8,0	64,3	2,8	16,7	1,20
86,8	7,5	63,0	2,7	13,0	1,15
85,7	7,0	61,5	2,6	9,1	1,10
85,5	6,8	60,0	2,5	4,8	1,05
85,0	6,6	58,3	2,4	0,0	1,00
84,4	6,4	56,5	2,3		
83,9	6,2	54,6	2,2		

Sinkt nun das Instrument für sich bis zum Nullpunkt der Skale (*A*) in die Flüssigkeit ein, und hat das Mineral ein solches Gewicht, dass es, auf den oberen Teller gelegt, das Instrument bis zum Punkt 100 derselben Skale herabdrückt, so findet man sein specifisches Gewicht ohne Rechnung durch die Skale (*B*). Man braucht nämlich das Mineral nur in den unteren Eimer zu legen, und an der Skale (*B*) den Punkt abzu-

Digitized by Google

lesen, der im Niveau der Flüssigkeit liegt. Die beigefügte Zahl giebt unmittelbar das specifische Gewicht. Sänke das Instrument, während das Mineral im unteren Eimer liegt, bis zum Punkt 68,8 an der Skale (*A*) ein, so zeigt die obige Tafel, dass an der Skale (*B*) der Punkt 3,2 im Niveau der Flüssigkeit liegen würde. Es wird also 3,2 das specifische Gewicht des Minerals seyn.

In der Regel wird das Mineral, wenn es sich in dem oberen Teller befindet, das Instrument nicht gerade bis zum Punkt 100 der Skale (*A*) herabdrücken, sondern nur bis zu irgend einem anderen Punkte, z. B. bis 80. In diesem Falle legt man neben dem Mineral auf den Teller noch so viel Gewicht, dass der Punkt 100 ins Niveau der Flüssigkeit tritt. Dann bringt man das Mineral, ohne das Zulage-Gewicht aus dem Teller zu nehmen, in den Eimer unten, und bemerkt, welcher Punkt der Skale (*B*) einspielt. Wäre dies z. B. der Punkt 4, so hat man 4 mit 80 zu multipliciren und durch 100 zu dividiren. Die dadurch erhaltene Zahl 3,2 ist das specifische Gewicht des Minerals gegen das des Wassers $= 1$.

Der Grund dieser Rechnung mag aus Folgendem erhellen: Wenn das Gewicht des Körpers in der Luft, statt p zu seyn, nur mp ist, so geht auch sein Gewicht in Wasser aus p' in mp' über. Entsprechende Zahlen wird man an der Skale (*A*) ablesen. Fügt man nun zu mp ein Gewicht a, so dass $mp + a = p$, so sinkt das Instrument, an der Skale (*A*) gemessen, wenn das Mineral im oberen Teller liegt, bis zum Punkt $mp + a = p$ ins Wasser, und wenn es unten im Eimer liegt, bis zum Punkt $mp' + a$. Statt des obigen Ausdrucks für s hätte man also den folgenden:

$$\frac{mp+a}{(mp+a)-(mp'+a)} \text{ d. h. } \frac{mp+a}{(p-p')\,m}$$

und dies würde der Punkt der Skale (*B*) seyn, welcher, unter den genannten Bedingungen, im Wasserspiegel liegt. Klar ist nun, dass, wenn man diesen Ausdruck mit mp multiplicirt und durch $mp + a$ dividirt, man wieder auf den früheren Werth von s zurückkommt, für welche die Tafel und die Skale (*B*) entworfen ist. Daraus ergiebt sich dann die obige Regel. Unter m wurde hier irgend ein ächter Bruch verstanden; einleuchtend ist aber, dass es auch ein unächter Bruch oder eine ganze Zahl seyn könnte, in welchem Falle das Mineral mehr als 100 wiegen würde und das Zulage-Gewicht negativ seyn müsste.

Die Einrichtung dieses Instruments ist sinnreich, aber die zum Gebrauch desselben meistens erforderliche Multiplication nicht einfacher, als die Division bei Bustamente's Gravimeter. (Baumgartner und Ettingshausen Zeitschrift, Bd. I. S. 1.)

Dies wären denn, wenn auch nicht alle, doch wenigstens die vorzüglichsten der gebräuchlichen oder blos vorgeschlagenen Instrumente, welche im eigentlichen Sinne den Namen Aräometer verdienen. Es giebt indess noch ein Mittel, welches zu ihnen gerechnet werden muss, nämlich die aräometrischen Glasperlen. Es sind dies hohle Glaskugeln, in verschiedenem Grade beschwert, also von verschiedenem specifischen Gewicht, die, wenn sie in einer Flüssigkeit weder sinken noch steigen, sondern unverrückt an ihrem Orte schweben bleiben, die Anzeige liefern dass die Flüssigkeit ein gleiches specifisches Gewicht be-

Digitized by Google

sitzt. Sie sind von Wilson, weiland Professor der Astronomie in Glasgow, erfunden, und später von Lovi verbessert Letzterer hat ganze Sammlungen solcher Glasperlen geliefert, die mit Nummern versehen und von einer zur andern um zwei Einheiten der dritten Decimalstelle im specifischen Gewicht verschieden sind, so dass sie folgweise die specifischen Gewichte 1,000, 0,998, 0,996, 0,994 u. s. w. angeben. Um eine Flüssigkeit auf ihr specifisches Gewicht zu prüfen, braucht man demnach nur eine Anzahl solcher numerirter Glasperlen in dieselbe zu schütten. Die, welche schweben bleibt, zeigt das specifische Gewicht an.

Wir haben hier unter Aräometer die frei schwimmenden Instrumente verstanden, welche zur Ermittelung des specifischen Gewichts angewandt werden *). Alle übrigen zu diesem Behufe erdachten Vorrichtungen, namentlich die hydrostatischen Wagen, welche den Uebergang zu den Gewichts-Aräometern machen, wird man in dem Artikel »Gewicht, specifisches« beschrieben finden.

Zusatz. Unter den Volumen-Aräometern ist eins übergangen worden, dessen wir hier noch nachträglich gedenken wollen. Es ist das Volumeter von Gay-Lussac. Dies Instrument gehört zur Klasse der Aräometer von beständigem Gewicht, mit gleichförmiger Skale (S. 468) und unterscheidet sich von den dort angeführten nur dadurch, dass seine Skalentheile bestimmten Unterschieden im Volume einer Flüssigkeit, bei gleichem Gewichte, entsprechen. Es ist nach der ersten der S. 458 erwähnten Methoden graduirt. Der Nullpunkt ist mit 100 bezeichnet, d. h. das Volum des eingetauchten Theils, wenn das Instrument auf reinem Wasser schwimmt, das zu 100 angenommen, und jeder Skalentheil gleich einem Hundertel dieses Volumes gemacht. Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser ist nämlich das Instrument, nach Bestimmung des Nullpunktes, in eine Salzlösung vom specif. Gew. $= 1{,}333 = \frac{100}{75}$, für leichtere in Weingeist vom specif. Gew. $= 0{,}800 = \frac{100}{125}$ eingetaucht, dann sind die Eintauchungspunkte respective mit 75 und 125 bezeichnet und ihre Abstände vom Nullpunkte in 25 Theile getheilt worden. Die Skale giebt also unmittelbar die specifischen Volume von Flüssigkeiten, d. h. die Volume, welche dieselben bei gleichem Gewichte einnehmen; da nun diese Volume sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte, d. h. die Gewichte bei gleichem Volume, verhalten, so findet man dies aus den Angaben des Instruments, wenn man 100 durch die Zahl der Grade am Eintauchungspunkte dividirt. Um sich die jedesmalige Rechnung zu ersparen, kann man nach dieser Regel eine Tafel entwerfen, die dann das Gesuchte ohne Mühe giebt. Man kann auch auf geometrischem Wege die specifischen Gewichte aus den specifischen Volumen herleiten, und zwar am einfachsten durch eine kleine Abänderung der Schmidt'schen Construction (S. 461). Zu dem Ende theile man die Linie A H (Taf. V. Fig. 1), welche das beim Schwimmen auf Wasser eingetauchte Volum des Instruments vorstellt, in 100 Theile, eben so wie die darauf winkelrechte Linie A E, deren Länge zu der von

*) Das freie Schwimmen ist das Gemeinsame und Charakteristische aller Aräometer, daher sie im Deutschen auch richtiger Schwimmwagen als Senkwagen heißen würden.

Digitized by Google

AH übrigens in einem ganz willkührlichen Verhältnisse stehen kann. Beide Theilungen setze man, auf ihren respectiven Linien, über den Punkt A hinaus fort, so weit es der beabsichtigte Umfang der Skale des Instrumentes erfordert. Hierauf vollende man das Rechteck AEHO und ziehe aus O Linien nach den Theilpunkten der Linie CE. Die Durchschnittspunkte dieser Linien mit der Linie HA und ihrer Verlängerung AF geben die Skale für die specifischen Gewichte, während die gleichförmige Theilung derselben Linie HF die Skale für die speeifischen Volume vorstellt. Der einzige Unterschied zwischen dieser Construction und der frühern (S. 461) besteht darin, dass dort die Länge der Skale AB (oder, wenn sie auch leichtere Flüssigkeiten als Wasser umfassen soll, FB) gegeben war, hier aber dieselbe durch die specifischen Gewichte, welche vom Instrument angegeben werden sollen, bestimmt wird, als Folge davon, dass die Theile der Skale für die specifischen Volume einen gewissen im Voraus festgesetzten Bruchwerth, d. h. hier ein Hundertel von dem durch die Linie AH vorgestellten Volume ausmachen sollen. Hätte man eine Volumenskale von gegebener Gröfse in eine Gewichtsskale zu verwandeln, wollte man z. B. ein gegebenes Volumeter mit einer solchen Gewichtsskale versehen, so brauchte man nur in der Fig. 1 Taf. V. den aus O gezogenen Linienfächer zu verlängern und diejenige Linie zu suchen, die, wie z. B B′ F′, parallel mit BF durch den Fächer gezogen, die Länge jener Skale besäfse. Die Theilung einer solchen Linie ist natürlich der von BF proportional. — Wenn man, bei der Frage nach der Dichtigkeit von Flüssigkeiten, gewohnt wäre, dieselbe in specifischen Volumen, statt in specifischen Gewichten, anzugeben, so würde das Volumeter ohne Widerrede das zweckmäfsigste Instrument sein; da man nun aber einmal nach den specifischen Gewichten fragt, und diese durch das Volumeter nicht anders als mittelst einer Rechnung oder Construction gefunden werden können, so hat das Instrument in der That keinen Vorzug vor irgend einem der S. 468 u. ff. beschriebenen Aräometer mit gleichförmiger Skale, sobald nur auf dieser zwei Punkte wohlbestimmt worden. Eine gleichförmige Skale gewährt, wie schon S. 463 bemerkt, eine gröfsere Sicherheit; da indess die aräometrischen Messungen immer nur eine mäfsige Genauigkeit haben, Schnelligkeit und Bequemlichkeit Haupt-Anforderungen an dieselben sind, so werden ohne Zweifel diejenigen Skalen, welche die specifischen Gewichte unmittelbar angeben, in Praxis immer den Vorzug behalten. *P.*

Arbol-a-Brea-Harz. Von einem auf Manilla wachsenden Baume abstammend; grüngrau, weich, klebrig, stark und angenehm riechend. Es besteht nach Bonastre (*Journ. de Pharm., X.*, 199) aus 61,285 leicht in Alkohol löslichem Harz, 25,000 schwer löslichem Harz, 6,250 ätherischem Oel, 0,524 freier Säure, 0,521 bitterm Extract und 6,420 holzigen und erdigen Unreinigkeiten. — Der in kaltem Alkohol schwerlösliche Theil, der ganz wie der entsprechende des Alouchiharzes (s. dieses) darzustellen ist, löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aether, und scheidet sich daraus beim Erkalten in strahlig gruppirten Kristallen ohne Consistenz ab, die unlöslich in Aetzkalilauge sind. Dieser Theil ist vermuthlich derselbe, den Baup (*Annal. de chim. et de phys., T. XXXI., p.* 108.) Brëin nennt, in glänzenden rhomboidalen Kristallen erhalten, und als löslich in 70 Theilen (siedenden?) Alkohols, so wie als

Digitized by Google

ganz unlöslich im Wasser bezeichnet hat. — Henri und Plisson fanden ein von Bonastre erhaltenes Brëin zusammengesetzt aus: 79,728 Kohlenstoff, 10,6512 Wasserstoff und 9,6208 Sauerstoff (*Journ. de Pharm.*, 1831, *p.* 450.). — Nach Dumas's Analyse besteht dasselbe (aus derselben Quelle erhalten) aus: 85,3 Kohlenstoff, 11,7 Wasserstoff und 3,0 Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_{36}H_{60}O$, die fast mit der des Cholestarins nach Chevreul übereinstimmt (*Journ. de chim. méd.*, 1835, *p.* 309.). *P.*

Arbor Dianae s. Dianenbaum.

Arbor Saturni s. Bleibaum.

Arcanum (Geheimmittel). Ein Name, der früher, in den Zeiten der Geheimnisskrämerei, vielen als Heilmittel benutzten und nicht selten auf ganz unzweckmäfsigem Wege bereiteten chemischen Präparaten beigelegt wurde. So hatte man ein *Arcanum corallinum* (Quecksilberoxyd), *Arcanum cosmeticum* (Wismuthpräcipitat), *Arcanum Tartari* (essigsaures Kali), *Arcanum duplicatum* (schwefelsaures Kali), wenn es bei der Salpetersäuredestillation gewonnen war. *P.*

Arendalit s. Epidot.

Arfvedsonit ist von Brooke ein mit Sodalith in Grönland vorkommendes Mineral genannt, das aber, nach Arfvedson's Analyse, nichts anderes als eine schwarze eisenreiche Hornblende ist (Berzelius's Jahresbericht, Nro. IV. S. 149.). *P.*

Argand'sche Lampe s. Lampe.

Argentan s. Neusilber.

Argillium. Synonym mit Aluminium (s. dieses).

Aricin. Pflanzenbase, enthalten in einer ihrer Abkunft nach noch unbekannten Chinarinde, die im Aeufsern einige Aehnlichkeit mit der Calisaya-Rinde besitzt, und vom Hafen Arica (daher der Name Aricin) in der Provinz Arequipa in Peru nach Bordeaux gebracht worden. Aus dieser Rinde wird das Aricin ganz wie das Chinin und Cinchonin aus anderen Chinaarten gewonnen. Es kristallisirt in Nadeln, schmilzt früher, als es sich zersetzt, verflüchtigt sich aber dabei nicht, wie das Cinchonin, löst sich nicht in Wasser, schmeckt für sich, wenigstens im ersten Augenblicke, fast nicht, in Säuren gelöst aber sehr bitter. In Aether löslich. Mit Schwefelsäure giebt es ein Salz, dessen Lösung in Wasser die charakteristische Eigenschaft besitzt, beim Erkalten zu einer Gallerte zu gestehen, sobald die Flüssigkeit vollkommen neutral ist (während das schwefelsaure Cinchonin schon aus fast neutralen Lösungen kristallisirt); hält sie aber überschüssige Säure, so bildet sich ein anderes schwefelsaures Salz, das in abgeplatteten Nadeln kristallisirt. In Aether unlöslich, wohl aber löslich (sowohl neutral als sauer) in Alkohol, und daraus in seidenartig glänzenden Nadeln kristallisirend. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit intensiv grüner Farbe, in sehr verdünnter aber farblos auf. Nach Pelletier, von dem auch alle diese Angaben entlehnt sind (*Journ. de Pharm.*, 1829, *p.* 566. — *Annal. de chim. et de phys., T.* 51. *p.* 182.), besteht das Aricin aus 71,0 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 8,00 Stickstoff, 14,00 Sauerstoff, entsprechend der Formel:

Digitized by Google

C_{20} H_{24} N_2 O_3 (welche giebt 70,93 Kohlenstoff, 6,95 Wasserstoff, 8,21 Stickstoff und 13,96 Sauerstoff), oder anders geschrieben:

Aricin . . . = C_{20} H_{24} N_2 + O_3
während Chinin . . . = C_{20} H_{24} N_2 + O_2
Cinchonin . = C_{20} H_{24} N_2 + O

wenn man darin 2 Atome Wasserstoff mehr annimmt, als Liebig gefunden. Pelletier betrachtet hienach diese drei Pflanzenbasen als verschiedene Oxydationsstufen eines und desselben Radikals. Wie es scheint, hat Lever-Köhn ein mit dem Aricin identisches Alkali in der *China cusco* aufgefunden (Buchn. Repert. Bd. XXXIII. S. 353.). *P.*

Arki s. Arsa.

Arktizit s. Wernerit.

Armenischer Stein (*Lapis Armenius. — Pierre d'Arménie. — Arménite*) wurde ehemals ein Gemenge aus erdiger Kupferlasur und Kalkstein, zuweilen mit Kupfer- oder Eisenkies, oder ein durch Kupferlasur blaugefärbter Quarz genannt.

Arnicin. Ein hinsichtlich seiner Eigenthümlichkeit noch zweifelhafter Stoff in den Blumen der *Arnica montana*. Man erhält ihn nach Chevallier und Lassaigne (*Journ. de Pharm., T. V. p.* 248), wenn man das wässerige Extract der Blumen mit Alkohol auszieht, das geistige Extract wiederum mit Wasser behandelt, die Lösung mit Bleizucker fällt, und nun, nachdem man den Niederschlag abfiltrirt und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt hat, zur gehörigen Consistenz eindampft. Der Stoff ist braungelb, bitter, scharf und ekelhaft schmeckend, unkristallinisch, in Wasser und Alkohol löslich, durch Galläpfeltinctur und basisch essigsaures Bleioxyd fällbar, sonst durch kein Metallsalz. Ob es mit dem Cytisin (des *Cytisus laburnum*) oder Catharthin der Sennesblätter zusammenfalle, wie die Herren Chevallier und Lassaigne annehmen, ist noch ungewiss. — Anderweitige Untersuchungen über die Blumen und Wurzeln der *Arnica* haben angestellt Weber (Trommsdorff's Journ., Bd. 18. St. 2. S. 153.), Pfaff (System der *Mat. med.*, III. 209) und Weifsenburger (Geiger's Mag., Bd. 34. S. 178). *P.*

Aroma (Gewürz) nennt man im Allgemeinen die Ursache des angenehmen Geruchs, besonders von pflanzlichen Substanzen. In der Regel sind es ätherische Oele oder verwandte Stoffe, die das Arom einer zusammengesetzteren Substanz ausmachen. *P.*

Aroph Helmontii. Eine mit Kanariensekt bereitete Saffrantinctur. *P.*

Aroph Paracelsi. Eine auf sehr umständliche Weise bereitete Lösung von Eisenchlorid-Salmiak. *P.*

Arrak. Eigentlich *Al Rak*, der seit uralter Zeit in China und Indien aus Reis, den man malzt und in Gährung versetzt, bereitete Weingeist. Er wird noch jetzt zu Goa auf der Küste Malabar und zu Batavia auf Java in grofser Menge verfertigt; der beste aus dem Zuckersaft (*Toddy*) der Blüthenkolbe der Cocospalme, der Dattelpalme, mit Zusatz von Zucker, Reis und Palmbaumrinde. Die Eigenthümlichkeit des Arraks beruht lediglich auf dem dem Weingeist beigemengten Arom, welches man auch künstlich nachzubilden gesucht hat. Schwacke fand

Digitized by Google

dazu folgende von Bauhoff herrührende Vorschrift dem Zwecke entsprechend. 12 Unzen concentrirter Schwefelsäure, 96 Unzen Wassers, 24 Unzen gemeinen Syrups, 6 Unzen gepulverter Eichenrinde, 2 Unzen Braunstein und 1 Unze starken Alkohols werden mit einander gemischt, die Mischung wird unter bisweiligem Umrühren mit einem Holzstabe ein Vierteljahr an einem kühlen Orte stehen gelassen, dann werden 36 Quart durch Chlorkalk (oder besser durch Kohle) gereinigter Alkohol zugesetzt, und nun 30 Quart davon abgezogen (Brandes Archiv, Bd. 38, S. 203.) Indess möchte wohl bis jetzt kein dem natürlichen vollkommen gleichkommender Arrak verfertigt worden sein. *P.*

Arragonit (Arragon. — *Arragonite.* — *Arragon Spar.*) So genannt von Arragonien, wo er zuerst gefunden. Ein Mineral, welches theils in säuligen, meist verwachsenen oder spitzen, pyramidalischen Kristallen erscheint, die sich auf eine gerade rhombische Säule von 116° 6′ zurückführen lassen (dem prismatischen oder zwei- und zweigliedrigen Kristallsysteme angehören); theils massig, von zackiger oder korallenförmiger Gestalt mit strahlig-faserigem Bruche (Eisenblüthe), oder ohne besondere Aufsenfläche mit rein faserigem Bruche (Sprudelstein), sich vorfindet. Die Kristalle sind farblos und nur zufällig gelblich-, graulich-, röthlichweifs, grau, gelb, grün, violblau gefärbt und haben Glasglanz. Die Eisenblüthe erscheint meist schneeweifs, seltener röthlich oder bläulich-weifs gefärbt und hat Perlmutterglanz. Der Arragonit ist härter als Kalkspath und zeigt ein specifisches Gewicht = 2,92 bis 2,945, während das des Kalkspaths nur 2,71 bis 2,73 beträgt. Der Bruch ist uneben; Pulver und Strich sind graulich-weifs.

Er findet sich auf Gängen und Lagern im älteren Gebirge; so in Böhmen, Salzburg, Tyrol u. s. w.; nesterweise in sehr vielen Basalten und im Thon und Gyps der mittleren Flötzgebirge, wie zu Molina in Arragonien, Mingranilla in Valencia etc. Die Eisenblüthe findet sich vorzüglich zu Eisenerz in Steiermark und Hüttenberg in Kärnthen; und der Sprudelstein zu Karlsbad in Böhmen, wo er sich als ein Absatz der dortigen Mineralquellen bildet.

Der Arragonit ist im Wesentlichen nichts, als wasserfreier kohlensaurer Kalk. Zwar enthält er auch immer kohlensauren Strontian, aber in veränderlichen, geringen, keinem Atomverhältniss entsprechenden Mengen (am meisten der von Molina, 3,97 pCt., am wenigsten der aus Salzburg, 0,72 pCt.), so dass man diesen nicht als wesentlichen Bestandtheil betrachten kann (Stromeyer, Untersuch. üb. d. Misch. d. Min., Bd. I. S. 1.). Eben so ist es mit dem Gehalt an Wasser, der höchstens 0,3 pCt. beträgt und nur als Verknisterungswasser anzusehen ist. Der Arragonit ist also kohlensaurer Kalk von anderer Kristallform, anderem specifischen Gewicht, kurz anderen physikalischen Eigenschaften, als der Kalkspath. Er ist isomer mit diesem, und der kohlensaure Kalk dimorph.

Welche Umstände den kohlensauren Kalk veranlasst haben, bald die Form des Kalkspaths (die rhomboëdrische), bald die des Arragonits (die prismatische) anzunehmen, ist lange schon zweifelhaft gewesen. Früher glaubte man allgemein, dass der kleine Gehalt an kohlensaurem Strontian, obwohl die Mischung aufserwesentlich, die letztere Form bedingt habe, ähnlich wie bei Kristallisationen aus wässerigen Lösungen ein Gehalt an Säure oder an einem Salze die Kristallgestalt des Anschlie-

Digitized by Google

ſsenden abändert, ohne dass dieses von jenen Stoffen etwas aufnimmt. Neuere Versuche von G. Rose (Pogg. Ann. Bd. XLII. S. 363) haben jedoch dargethan, dass, wenigstens beim Anschieſsen von kohlensaurem Kalk aus wässerigen Lösungen, die Kristallform alleinig durch die Temperatur bedingt werde. Lässt man eine Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft abdampfen, oder fällt man eine Lösung von Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur durch eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man Kristalle von der Form des Kalkspaths (im letztern Falle sind die Kristalle natürlich mikroskopisch, und sie sind erst zu erkennen, wenn der Niederschlag aus dem flockigen Zustande, den er anfangs besitzt, in den körnigen übergegangen ist); bewerkstelligt man aber die Abdampfung oder Fällung des kohlensauren Kalks in der Hitze, so bekommt man mikroskopische Kristalle von der Form und dem specifischen Gewichte des Arragonits; besonders rein von Kalkspathkristallen sind diese, wenn man bei der Fällung die heifse Chlorcalciumlösung in die heifse Lösung von kohlensaurem Ammoniak einträgt. Durch diese Erfahrungen erklärt sich, warum der Carlsbader Sprudelstein und andere aus heifsen Quellen abgelagerte Kalksinter die Form des Arragonits besitzen.

Auf nassem Wege nimmt also der kohlensaure Kalk in höherer Temperatur, immer die letztere Form an, und auf nassem Wege sind ersichtlich alle in der Natur vorkommenden Arragonitkristalle gebildet. Zwar sind diese in Spalten und Höhlungen von früher offenbar in feurigem Fluss gewesenen Gebirgsarten, z. B. in Basalten, eine sehr gewöhnliche Erscheinung, allein alles deutet darauf hin, dass sie aus einer infiltrirten und durch das umgebende Gestein erhitzten Lösung von kohlensaurem Kalk abgesetzt worden sind. Dass der natürlich vorkommende Arragonit nicht auf trocknem Wege gebildet worden, dafür spricht noch sein Verhalten in gröfserer Hitze.

Erhitzt man ihn bis zum anfangenden Glühen, so zerfällt und zerspringt er, unter einem höchst unbedeutenden Gewichtsverluste, der nur aus Verknisterungswasser besteht, zu einem groben Pulver. Schon Haidinger (Pogg. Ann. Bd. XI. S. 177) nahm an, dass dies Pulver aus kleinen Kalkspathkristallen bestehe, und die Bildung dieser, weil sie, bei gleichem Gewichte, $^{29}/_{27}$ mehr Raum als Arragonitkristalle einnehmen, sich in der Hitze auch anders als letztere ausdehnen, die Ursache des Zerspringens sey. Diese Meinung ist neuerlich durch G. Rose (a. a. O.) insofern bestätigt, als er gezeigt, dass das Pulver von decrepitirtem Arragonit das specifische Gewicht des Kalkspaths besitzt; auch hat derselbe durch das nämliche Mittel nachgewiesen, dass kleine Kristalle und faserige Massen von Arragonit, z. B. Karlsbader Sprudelstein und Steiermärksche Eisenblüthe, obwohl sie bei Erhitzung nicht zerspringen, sondern ihre Form behalten, sich dennoch dabei in Kalkspath umwandeln und folglich andere Afterkristalle von diesem darstellen. Ueberdies führt auch Mitscherlich (Pogg. Ann Bd. XXI. S. 157) als Beobachtung von sich an, dass ein Arragonitkristall, der sich von den Wänden des Vesuvs abgelöst hatte und in die flüssige Lava gefallen war, darin durch die Hitze so verändert worden, dass er äufserlich aus Kalkspath, im Innern aber noch aus Arragonit besteht, ohne seine Form eingebüfst zu haben. Geschmolzene kohlensaure Kalkerde schiefst auch immer in der Form des Kalkspaths an, wie dies an den drei Spaltflächen bei gröfseren Körnern von Marmor deutlich zu ersehen. Die Umwandlung des Arragonits in Kalk-

Digitized by Google

spath erfolgt übrigens auch in gewöhnlicher Temperatur. Lässt man den zuvor erwähnten, aus einer heifsen Chlorcalciumlösung erhaltenen Niederschlag, der frisch aus Arragonit besteht, aber eine Woche lang in der erkalteten Flüssigkeit liegen, so findet man, unter dem Mikroskop, dass er nun die Form von Kalkspath besitzt.

Der Arragonit zeigt auch, eben wegen seiner vom Kalkspath verschiedenen Kristallform, ein anderes optisches Verhalten, wie dieser. Der Kalkspath besitzt nur eine optische Axe, der Arragonit deren zwei, die im violetten Licht unter 20° 25′ 6″ und im rothen Licht unter 19° 44′ 40″ gegen einander neigen (Rudberg in Pogg. Ann., Bd. XVII., S. 18). *P.*

Die specifische Wärme, gegen die des Wassers = 1, ist beim Arragonit = 0,1966, beim Kalkspath = 0,2015 (Neumann in Pogg. Ann., Bd. XXIII. S. 28.). *P.*

Arrow root. (*Amylum Marantae*, *Faecula Marantae*; Pfeilwurzelmehl). Das Stärkemehl aus den knolligen Ausläufern der *Maranta arundinacea W.*, und der *Maranta indica Tussac* (*Scitamineae*). Es wird in Westindien auf ähnliche Weise wie bei uns das Kartoffelstärkemehl bereitet. Man zerreibt die Knollen, wäscht aus dem Brei das Stärkemehl mit Wasser aus und colirt durch Leinwand. Aus der durchgelaufenen milchichten Flüssigkeit setzt sich das Arrow Root ab; es wird durch wiederholt aufgegossenes Wasser ausgesüfst. Das Arrow-Root ist reines Stärkemehl. Von dem Weizenstärkemehle unterscheidet es sich durch seine gröfseren Körner, welche schon dem unbewaffneten Auge glasglänzend wie die Körner des Kartoffelstärkemehls sich darstellen. Beim Anbrühen mit kochendem Wasser giebt es einen vollkommen geruch- und geschmacklosen Kleister, während der auf gleiche Weise aus Kartoffelstärkemehl bereitete Kleister den bekannten Geruch und Geschmack der rohen zerriebenen Kartoffeln besitzt. *Arrow root* (engl.) heifst Pfeilwurzel. *O.*

Arsa nennen die Kalmücken den aus saurer Stutenmilch (tatarisch: Kumis; kalmükisch: Tschigan) bereiteten und rectificirten Branntwein. Sie lassen dazu die Milch in Beuteln aus Schaffellen sauer werden, und unterwerfen sie dann in einem sehr rohen und unreinlichen Apparate (einem eisernen Topfe mit hölzernem Deckel und hölzernen gekrümmten Ableitungsröhren, wobei die Fugen mit Lehm und Mist verstrichen werden) der Destillation. Das erhaltene Product, Araca genannt, nochmals übergezogen, giebt den Arsa. Der Tschigan ist ein ganz angenehmes Getränk, der Arsa aber, wegen seiner Beimengungen, ein sehr unangenehmes, ranzig schmeckendes. Aus Kuhmilch bereitet, nennen die Kalmücken den Branntwein Airak. Pallas nennt ihn Arki. Die Gewinnung des Milchbranntweins beruht auf der Fähigkeit des Milchzuckers, mit Hülfe des in der sauren Milch enthaltenen Ferments, in Weingährung zu gerathen, wie neuerlich Hess gezeigt hat (Pogg. Annal., Bd. 41, S. 194). Die so lange von Einigen bezweifelte Gährungsfähigkeit der Milch und des Milchzuckers ist sicher durch diese Versuche bestätigt; ob nicht aber der Milchzucker, bevor er Alkohol liefert, in Traubenzucker umgewandelt werde, da, nach Persoz, schon Citronen- und Essigsäure diese Umwandlung bewirken, könnte noch in Frage gestellt werden. *P.*

Digitized by Google

Arsen (Metalloid. — Arsenik, Scherbenkobalt, Fliegengift. — *Arsenicum*; *Cobaltum crystallisatum*; *Regulus arsenici*; ἀρσενικον des Dioscorides). Mit σανδαραχη scheint Aristoteles und mit ἀρρενικον Theophrastus seine Verbindung mit Schwefel, das *Aurum pigmentum*, bezeichnet zu haben. Von Schröder 1694 und Brand 1733 zuerst aus arseniger Säure dargestellt.

Zeichen: As. — Atomgewicht: 470,042.

Zusammensetzung der wichtigsten Verbindungen des Arsens.

	Formel	Atomgewicht	Arsen	
Arsenbromid	$As_2 Br_6$	3875,00	24,26	75,74
Arsenchlorid	$As_2 Cl_6$	2268,04	41,45	58,55
Arsenjodid	$As_2 J_6$	5678,58	16,55	83,45
Arsenige Säure	$As_2 O_3$	1240,08	75,81	24,19
Arsensäure	$As_2 O_5$	1440,08	65,28	34,72
Arsensulfür	$As_2 S_2$	1342,41	70,03	29,97
Arsensulfid	$As_2 S_3$	1543,58	60,90	39,10
Arsenpersulfid	$As_2 S_5$	1945,91	48,31	51,69
Arsenwasserstoff	$As_2 H_6$	977,52	96,17	3,83

In der Natur findet sich das Arsen ziemlich häufig, entweder in Verbindung mit Metallen (Kobalt- und Nickelerze) oder mit Schwefel (*Aurum pigmentum*), seltener gediegen oder mit Sauerstoff verbunden (arsenige Säure oder arsensaure Salze).

Im Grofsen, namentlich in Schlesien, gewinnt man das Arsen durch einen Sublimationsprocess aus dem Arsenkies (Arseneisen). Das Mineral wird in thönernen Retorten, welche reihenweise über einander in einem Galeerenofen liegen, nach und nach der stärksten Rothglühhitze ausgesetzt. Sobald sich Arsendämpfe zeigen, werden die Retorten mit Vorlagen luftdicht verbunden, indem sich die Dämpfe zu kristallinischen Krusten oder als schwarzes grobes Pulver verdichten.

Dieses Arsen kommt im Handel als Fliegenstein, Scherbenkobalt, Fliegenkobalt vor, doch wird unter dieser Benennung sehr häufig auch gediegenes Arsen verkauft.

Durch eine neue Sublimation des Fliegensteins in einer Retorte von Thon, oder durch Reduction der arsenigen Säure mit brennbaren Materien in einem ähnlichen Apparate gewinnt man reines Arsen. Man mengt die feingepulverte arsenige Säure mit ½ Kohlenpulver, geglühtem Kienrufs, oder mit ½ verkohltem Weinstein. Die Retorte muss einen ziemlich weiten Hals haben, den man von Zeit zu Zeit mit einem heifsen Glasstabe aufräumt, um das Verstopfen zu verhüten. Nach dem völligen Erkalten der Retorte schlägt man den Boden ab und man findet den oberen Theil mit einer stahlgrauen, stark metallisch glänzenden Kruste angefüllt.

Das reine Arsen verliert an der Luft seinen Glanz, wird matt und grauschwarz; es besitzt ein blättriges Gefüge, kristallisirt in Rhomboëdern, ist spröde, sehr leicht in feines Pulver zu verwandeln, von 5,7 bis 5,96 specif. Gewicht; es ist geruch- und geschmacklos. Es verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen; auf den Siedpunkt der Schwefelsäure erhitzt, sublimirt es nicht; beim Sieden mit Quecksilber gehen Arsendämpfe in die Vorlage über; zwischen 326 und 360° scheint es sich demnach zu verflüchtigen. Es besitzt zwei Oxydationsstufen: arsenige Säure, welche flüchtig, und Arsensäure, welche ziemlich feuerfest ist. Die Existenz eines Suboxyds ist zweifelhaft. Es verbrennt, an der Luft er-

Digitized by Google

hitzt, im Sauerstoffgase mit Flamme, zu arseniger Säure, wobei die Dämpfe einen durchdringenden Knoblauchgeruch verbreiten. In luftfreiem Wasser verliert es seinen Glanz nicht, und oxydirt sich selbst nicht beim Sieden damit; hat die Luft Zutritt, so bildet sich arsenige Säure, die sich im Wasser löst. Man hat die Erfahrung gemacht, dass sich frisch sublimirtes Arsen, in Massen mit Wasser benetzt, zuweilen bis zur Entzündung erhitzt; die näheren Bedingungen derselben sind nicht ausgemittelt. Das Arsen verbindet sich mit Metalloiden, mit manchen unter Feuererscheinung; man kennt nur eine Chlorverbindung, das Arsenchlorid, und mehrere Schwefelverbindungen; die bekanntesten sind: Arsensulfür und Arsensulfid. Von Chlorwasserstoffsäure wird es bei Abschluss der Luft nicht aufgelöst; bei Zutritt derselben bildet sich eine kleine Menge Chlorür. Von Salpetersäure wird es leicht und heftig oxydirt, und in arsenige oder Arsensäure verwandelt; concentrirte Schwefelsäure oxydirt es zu arseniger Säure unter Freiwerdung von schwefliger Säure, verdünnte hat keine Wirkung. In Königswasser ist es leicht löslich; bei hinreichender Menge verwandelt es sich in Arsensäure Mit den meisten Metallen vermengt es sich zu spröden, leicht schmelzbaren Legirungen, den Arseniden.

Mit den Hydraten der Alkalien zusammengeschmolzen, oxydirt sich das Arsen; es entzieht theils dem Metalloxyd, theils dem Wasser seinen Sauerstoff. Es entwickelt sich reines Wasserstoffgas, und es entsteht arsenigsaures Metalloxyd, gemengt mit Arsenmetall (Arseniden)

Mit Salpeter oder chlorsaurem Kali gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit; ein Gemenge mit chlorsaurem Kali explodirt schon durch einen starken Schlag.

Aether und Weingeist greifen das Arsen nicht an; in manchen fetten Oelen ist es in der Hitze löslich.

Das Arsen, so wie alle seine Verbindungen, sind aufserordentlich giftig. *J. L.*

Arsen, Bestimmung des. Die gewöhnlichsten Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung des Arsens, seiner Oxydations- und Schwefelungsstufen angewendet werden, sind die folgenden.

Enthält die salpetersaure Auflösung eine Oxydationsstufe des Arsens und sonst keine andere feuerbeständige Substanz, so bringt man in die Flüssigkeit eine genau abgewogene Quantität reines Bleioxyd, dampft zur Trockne ab, glüht und wiegt den Rückstand. Alles, was sein Gewicht mehr beträgt, als das angewandte Bleioxyd, wird als Arsensäure berechnet. Dieses Verfahren kann nur in wenigen Fällen angewendet werden, da die Auflösung in den meisten Fällen neben Salpetersäure noch andere Säuren enthält, die mit Bleioxyd ein in der Hitze nicht zersetzbares Salz bilden. Es ist besser, in die Flüssigkeit so lange Schwefelwasserstoffsäure hineinzuleiten, als noch ein Niederschlag gebildet wird, oder sie durch Ammoniak zu neutralisiren und durch Zusatz von überschüssigem Wasserstoffsulfid-Ammonium (Schwefelwasserstoff-Ammoniak) in eine lösliche Verbindung von Arsensulfid- oder Arsenpersulfid-Ammonium (s. Arsensulfidsalze) zu verwandeln. Wird nach einiger Zeit diese Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, so schlägt sich eine Schwefelungsstufe des Arsens, gemengt mit Schwefel, nieder. Diesen Niederschlag sammelt man, trocknet ihn sorgfältig und wiegt davon eine Portion genau ab, die man mit Königswasser

Digitized by Google

vollständig oxydirt. Man kann ihn auch mit 3 Th. Salpeter und 2 Th. kohlensaurem Natron mischen, und durch Schmelzen in einem Porcellantiegel ohne Verlust verbrennen. Die Auflösungen beider werden mit Salzsäure übersättigt und durch Chlorbarium gefällt; es schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, während arsensaurer in Auflösung bleibt. Aus dem Gewicht des schwefelsauren Baryts berechnet man den Schwefel, der, von der bekannten Quantität des dazu verwendeten Arsensulfids abgezogen, die Menge des Arsens giebt. Ist der erhaltene Schwefelniederschlag aus einer Auflösung mit Schwefelwasserstoffgas erhalten, die keine Arsensäure enthält, so kann man ihn trocknen und wiegen, und durch Behandlung mit Ammoniak, welcher den unverbundenen Schwefel zurücklässt, letzteren bestimmen (H. Rose). Nach Berthier's Methode kann man Arsensäure quantitativ bestimmen, wenn man eine genau abgewogene Menge metallisches Eisen in Salpetersäure auflöst, diese Auflösung mit der Flüssigkeit mischt, aus welcher die Arsensäure bestimmt werden soll, und das Ganze alsdann durch überschüssiges Ammoniak fällt. Es ist unerlässlich, hierbei ein Uebermafs des Eisenoxydsalzes anzuwenden.

Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Die Menge des in diesem Niederschlage enthaltenen Eisenoxyds ist bekannt; sie wird aus der Quantität des aufgelösten Eisens berechnet. Es ist klar, dass das erhaltene Gewicht um die darin enthaltene Menge Arsensäure gröfser seyn muss. Durch Subtraction der berechneten Gewichtsmenge des reinen Eisenoxyds von dem erhaltenen bekommt man mithin die Menge der Arsensäure. *J. L.*

Arsenblüthe (*Arsenic oxydé. — Oxyde of Arsenic*; *Arsenic-bloom*). Ein seltenes Mineral, welches in regelmäfsigen Octaëdern, meist aber in nadel- und haarförmigen Kristallen, auch massig, mit kugeliger und traubiger Aufsenfläche und selbst als erdiger Beschlag erscheint. Es ist weifs bis graulichweifs, nur zufällig gelb, roth oder grün, durchscheinend, glas- bis seidenglänzend, von zusammenziehendem, hintennach süfslichem Geschmack, hat ein specifisches Gewicht = 3,69 bis 3,71 und ist härter als Gyps. Vor dem Löthrohre zeigt es sich flüchtig und verbreitet, auf der Kohle behandelt, Geruch nach Arsen. Es besteht aus mehr oder weniger reiner arseniger Säure = $As_2 O_3$. Es findet sich meist nur als Verwitterungsproduct in älterem und jüngerem Gebirge und in alten Grubengebäuden; so zu St. Andreasberg, Mariakirch, Kapnik in Ungarn, Bieber bei Hanau u. s. w. *J. L.*

Arsenbromid. $As_2 Br_6$. Von Serullas dargestellt. Brom wird mit gepulvertem Arsen zusammengebracht und so lange von Letzterem zugesetzt, als man noch Entzündung bemerkt. Der Rückstand giebt bei der Destillation eine farblose Flüssigkeit, welche bei 20° erstarrt, bei 25° schmilzt und bei 220° siedet; seine chemischen Eigenschaften sind ganz die des Arsenchlorids. *J. L.*

Arsenchlorid. $As_2 Cl_6$. Diese Verbindung erhält man am einfachsten und reinsten, wenn man in einer tubulirten Retorte reines Arsen in trocknem Chlorgase erwärmt. Das Arsen entzündet sich, verbrennt mit einer schwachen weifsen Flamme zu Chlorid, das sich bei stärkerer Hitze in die angepasste trockne Vorlage begiebt. Durch gelindes Erwärmen befreit man es von freiem Chlor.

Das Arsenchlorid ist eine farblose, klare Flüssigkeit von beträcht-

Digitized by Google

lichem specif. Gewicht, es sinkt in Wasser und Vitriolöl zu Boden, ist wenig flüchtig, siedet bei 132°, zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und verbreitet weifse Dämpfe, lässt sich mit wenig Wasser, mit Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen mischen. Mit viel Wasser längere Zeit in Berührung, oder damit erwärmt, zerlegt es sich in arsenige Säure, welche in Gestalt eines weifsen Pulvers zu Boden fällt, und in Salzsäure; die überstehende Flüssigkeit enthält noch mehr Arsen, als ein gleiches Volum Wasser von arseniger Säure zu lösen vermag, so dass demnach eine gewisse Portion Chlorid unzersetzt darin enthalten seyn muss. Phosphor und Schwefel lösen sich in dem Arsenchlorid in der Wärme auf und kristallisiren daraus unverändert.

Wenn man arsenige Säure, Kochsalz und Schwefelsäure zusammen destillirt, so erhält man ebenfalls Arsenchlorid, mit Wasser und Salzsäure verunreinigt, von denen es sich nicht befreien lässt. *J. L.*

Arsenchlorid-Ammoniak. Arsenchlorid und trocknes Ammoniakgas vereinigen sich zu einem weifsen festen Körper, welcher in Wasser und Weingeist löslich ist und unverändert daraus kristallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, erhält man daraus wieder unverändertes Chlorür. *J. L.*

Arsen, Entdeckung des. Die Nachweisung und Ausmittelung des Arsens in den verschiedenartigsten Materien ist für die gerichtliche Medicin eine Aufgabe von der höchsten Wichtigkeit. Die arsenige Säure eignet sich unglücklicherweise mehr wie jede andere Substanz zur Ausführung des feigsten aller Verbrechen; sie besitzt keine Eigenschaften, die dem Opfer ihre todbringende Nähe ahnen lässt, und ihre unausbleiblichen Wirkungen bringen die Gefahr meistens erst dann ans Licht, wenn die Hülfe zu spät kommt.

Die Aufgabe, welche der Chemiker in Vergiftungsfällen zu lösen hat, ist die Beweisführung, dass der Tod oder die Symptome der Krankheit durch Gift herbeigeführt worden sind, und in den meisten Fällen hat man demnach in Speisen, oder in dem, was der Kranke von sich gegeben hat, oder in den Verdauungsorganen des Gestorbenen die Gegenwart des Giftes — und in 99 Fällen von 100 ist dies arsenige Säure — auf eine unzweideutige Weise darzuthun und dem Richter vor Augen zu legen. Anklagen auf Tod und Leben oder Lossprechung des schuldigen Verbrechers sind in solchen Fällen abhängig von der Geschicklichkeit und Gewissenhaftigkeit des Chemikers, und es gehört mithin zu den ersten Erfordernissen eines Mannes, der diese schwere Verantwortlichkeit auf sich zu nehmen hat, dass er vor Allem die anzuwendenden Mittel kennt, welche nöthig sind, um zum Zweck zu gelangen. Diese Bedingung ist leicht zu erfüllen und in Jedermanns Hand; nicht so aber eine andere, welche darin besteht, dass man die nöthige Gewandtheit und Geschicklichkeit besitzen muss, um diese Mittel auf eine zuverlässige Weise in Ausführung zu bringen, dass man mithin Herr aller vorzunehmenden Operationen sey.

Wenn man nicht vollkommen sicher hinsichtlich dieser letzteren Bedingung ist, so versteht es sich von selbst, dass man vor Allem, ehe man sich zur Untersuchung der problematisch arsenhaltigen Materien entschliefst, die Fertigkeiten und das zu den Versuchen nöthige Geschick durch die Vornahme aller Operationen sich zu eigen macht. Man wählt dazu fremde Materien, welche ähnlich sind den Gegenständen der

Digitized by Google

Anklage, setzt denselben geringe Quantitäten arseniger Säure zu, und verfährt damit ganz so, wie man die eigentliche Untersuchung zu führen beabsichtigt. Nie darf zur Erlernung dieser Geschicklichkeiten und Fertigkeiten das *Corpus delicti* verwandt werden.

Die Vergiftung kann geschehen seyn durch pulverförmige arsenige Säure, die den Speisen beigemischt worden ist — diese Fälle kommen am häufigsten vor — oder durch eine Auflösung von arseniger Säure.

In dem ersteren Falle ist die Untersuchung leicht und einfach, denn es gelingt dann stets, in den Speisen oder in dem, was der Kranke von sich gegeben hat, oder in dem Inhalt des Magens, der Eingeweide, in den Falten des Magens Theile dieser pulverförmigen Säure aufzufinden. Die Speisen oder den Inhalt des Magens übergiefst man in einem Glasgefäfse (sogenannte Zuckergläser eignen sich dazu sehr gut) mit dem doppelten Volum destillirten Wassers und giebt diesem langsam eine drehende Bewegung. Die arsenige Säure besitzt ein gröfseres specif. Gewicht, sie setzt sich leicht zu Boden, und man kann schon von aufsen sehen, ob sich ein Absatz weifser Körnchen oder eines feinen Pulvers gebildet hat.

Wenn es gelingt, auch nur ein Körnchen arseniger Säure, nicht mehr, als man mit der Spitze einer feinen Nadel aufzuheben im Stande ist, aufzufinden, so lässt sich damit schon ein gültiger Beweis von ihrer Gegenwart führen.

Arsenige Säure kann von dem Chemiker an ihrem Verhalten zu verschiedenen anderen Körpern erkannt werden; die Erscheinungen, die sie in diesen Fällen darbietet, sind so charakteristisch, dass man selten in die Lage kommt, sich zu täuschen, wenn man reine arsenige Säure oder höchstens mit einem anderen Mineralkörper gemischt, vor sich hat. Alle diese Reactionen verlieren aber ihre Eigenthümlichkeiten, wenn die arsenige Säure mit vielerlei organischen Materien gemengt ist, und alle sogenannten Reagentien auf arsenige Säure beweisen nur, dass Diejenigen, welche sie als Erkennungsmittel in Vorschlag brachten, niemals in die Lage gekommen sind, sie bei einem gerichtlichen Falle in Anwendung zu bringen. Nur eine Eigenthümlichkeit der arsenigen Säure bleibt in allen Fällen ungeändert, dies ist ihre leichte Reducirbarkeit zu Arsen und die Flüchtigkeit des letzteren; sein eigenthümlicher Geruch, wenn er verbrannt wird, sein spiegelnder, schwarz metallischer Glanz unterscheidet ihn auf eine so ausgezeichnete Weise von jedem anderen Körper, dass, wenn es gelingt, aus den aufgefundenen weifsen Körnchen einen Körper mit diesen Eigenschaften darzustellen, dass man in diesem Falle den strengsten Beweis über sein Vorhandenseyn geführt hat; alle anderen Reactionen werden damit gänzlich überflüssig. Die nach der Auffindung weifser Körnchen zu lösende Aufgabe ist nun, aus denselben Arsen mit allen seinen Eigenschaften darzustellen.

Zu diesem Zweck wählt man eine 3 Zoll lange, 3 Linien weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glase, zieht sie an dem einen Ende zu einer ½ Zoll langen, verschlossenen Spitze aus, deren innerer Durchmesser im geringsten Falle ½ Linie betragen muss. Die arsenige Säure, welche man reduciren will, wird an das verschlossene Ende der Spitze *a* (Fig. 9, Taf. V.) gebracht und ein Splitter Kohle von ⅛ bis ¼ Zoll Länge obendrauf (bei *b c*) geschoben. Man erhitzt

Digitized by Google

nun die Kohle vorsichtig mit einer kleinen Weingeistflamme; wenn sie glüht führt man den Theil der Spitze in die Flamme, wo die arsenige Säure liegt, so dass diese, indem sie sich verflüchtigt, über die glühende Kohle hinstreichen muss; sie wird alsdann vollständig reducirt und bei *d* sieht man einen schwarzen, metallisch glänzenden Spiegel von Arsen sich anlegen. Man kann nun die Röhre bei *e* abschneiden, durch Erhitzen der Stelle *d* Arsen verflüchtigen und seinen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch wahrnehmen. Anstatt des Kohlensplitters kann man auch grobes Kohlenpulver nehmen, man muss nur alsdann einen gewissen Raum über dem Kohlenpulver lassen, um den Dämpfen Ausgang zu verschaffen.

Ist das aufgefundene Pulver sehr fein mit Sand und andern Theilen gemengt, von denen es sich mechanisch nicht trennen lässt, so erhitzt man einen Theil davon mit Salzsäure und legt in diese Auflösung einen Streifen Zinkblech, so dass eine nicht zu langsame Entwickelung von Wasserstoff hervorgebracht wird; das Wasserstoffgas ist in diesem Falle mit Arsenwasserstoff gemengt, welches letztere auf folgende Weise erkannt wird. Lässt man das Gas durch eine Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase ausströmen, deren innerer Durchmesser wenigstens 1 Linie betragen muss, und erhitzt man diese Röhre an irgend einer Stelle mit einer Weingeistlampe zum schwachen Glühen, so legt sich aufserhalb der Flamme, auch wenn die Menge der in der Salzsäure aufgelösten arsenigen Säure nur ½ Milligrm. = 1/20 Gran beträgt, ein starker, schwarz metallglänzender Ring von Arsen an. Zündet man das Gas an der Oeffnung, wo es ausströmt, an, so ist die Farbe der Flamme nicht, wie von gewöhnlichem Wasserstoffgas, gelb, sondern hellblau, und wird in diese Flamme eine kalte, reine und glatte Porcellanfläche gehalten, so überzieht sich diese mit einer spiegelglänzenden schwarzen Lage von Arsen. Ein gewöhnliches Medicinglas, in dessen Oeffnung vermittelst eines durchbohrten Korkstöpsels eine heberförmige Glasröhre befestigt ist, reicht für diesen Versuch vollkommen aus. Vor den Korkstöpsel kann man, um das Uebersprizen von Tröpfchen der Flüssigkeit zu hindern, einen Pfropf von lockerer Baumwolle mit einsetzen, oder das Gas durch eine mehre Zoll lange weitere, mit Baumwolle gefüllte Röhre leiten, die mit der engeren, aus der das Gas ausströmt, verbunden ist. Der spiegelnde Ueberzug auf dem Porcellan muss bei dem Erhitzen verschwinden und den knoblauchartigen Geruch des Arsens verbreiten; er muss sich augenblicklich durch Salpetersäure hinwegnehmen lassen. Diese Reaction ist aufserordentlich scharf, und auch bei den kleinsten vorhandenen Mengen von Arsen noch bemerkbar; sie ist von Marsh zuerst angegeben worden. Ganz besonders ist hierbei zu beachten, dass die zur Entwicklung des Wasserstoffgases anzuwendenden Materialien vorher auf einen Arsengehalt geprüft werden müssen. Man verfahrt bei dieser Prüfung auf dieselbe Weise. Nur in dem Falle also, wenn das Zink und die Salzsäure, für sich in Berührung, ein Wasserstoffgas entwickeln, welches mit einer gelben Flamme brennt, die auf Porcellan nicht den mindesten schwarzen Fleck hinterlässt, wenn dieses Gas auf dem Innern der glühenden Leitungsröhre keinen schwarz metallischen Ring absetzt, erst dann können beide zu diesem Versuche in Anwendung genommen werden. Anstatt der Salzsäure kann man übrigens auch Schwefelsäure mit demselben Erfolge wählen.

Statt des letzteren Weges kann man auch den folgenden wählen,

Digitized by Google

den man unter allen Umständen einschlagen muss, wo sich durch Schlämmen keine arsenige Säure abscheiden lässt, wo also zu vermuthen steht, dass die arsenige Säure in Auflösung gegeben worden ist. Alle Materien, in welchen man das Gift vermuthet, werden mit einer schwachen Kalilauge und hinreichendem Wasser ausgekocht, zu dieser Flüssigkeit setzt man reine Salzsäure, so dass sie eine stark saure Reaction annimmt; sie lässt sich alsdann, indem die meisten aufgelösten organischen Materien coagulirt werden, leicht durch ein Tuch bei Anwendung eines gewissen Druckes von den unlöslichen Theilen trennen; der Rückstand wird mehrmals mit wenig Wasser vertheilt, zum zweiten und dritten Male ausgepresst, und alle Flüssigkeiten, nachdem sie vereinigt sind, durch Papier filtrirt. Gewöhnlich ist die Abkochung mit Kali dunkelbraun und schleimig, und wird nach dem Zusatz der Salzsäure hell, klar und von gelblicher Farbe. Nach dem Zusatz von Salzsäure kann sie einmal aufgekocht, aber sie darf nicht abgedampft und concentrirt werden, weil sich sonst mit den Wasser- und Säuredämpfen Arsenchlorid mit verflüchtigt. Alles in den Materien enthaltene Arsen ist in dieser Flüssigkeit als arsenige oder Arsensäure enthalten. Man kann diese Flüssigkeit auf den Arsengehalt prüfen, wenn man sie gerade so behandelt, wie in dem Vorhergehenden beschrieben ist, wo man die Eigenschaft des Arsenwasserstoffgases zu seiner Entdeckung benutzt. Man muss in diesem Falle noch Salzsäure zusetzen, Zink in einem passenden Apparate hineinlegen etc.

Zwei andere Verfahrungsarten, aus dieser Flüssigkeit das Arsen mit allen seinen Eigenschaften herzustellen, sind als die besten anerkannt; die eine ist von V. Rose, die andere von Berzelius.

Nach V. Rose wird der sauren Flüssigkeit kohlensaures Kali zugesetzt in der Art, dass sie noch eine schwach saure Reaction auf Lackmuspapier behält; sie wird aufgekocht, um die Kohlensäure auszutreiben, und alsdann mit Kalkwasser im Ueberschuss vermischt. Unter allen Umständen entsteht hierdurch ein Niederschlag, dessen Absetzung sich durch Erwärmung befördern lässt; es ist ein Gemenge von mehren Kalksalzen mit arsenigsaurem und arsensaurem Kalk, wenn letztere Säuren in der Auflösung vorhanden waren. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen und scharf getrocknet mit seinem doppelten Volum frisch ausgeglühten Kohlenpulvers gemengt in eine je nach seiner Masse engere oder weitere Glasröhre gebracht und bis zum Weichwerden der Röhre geglüht. Die in dem Gemenge enthaltenen Oxydationsstufen des Arsens werden durch die Kohle reducirt, und das Arsen setzt sich aufserhalb des glühenden Theils der Röhre in der mehrmals erwähnten Form an (Fig. 9.).

Da die Reduction erst bei angehendem Glühen erfolgt, und vor diesem Zeitpunkte die Kalksalze ihr Wasser abgeben, was sich in dem Innern der Röhre verdichten und durch Herabfliefsen auf den heifsen Theil das Springen derselben verursachen kann, so ist es gut, im Anfang des Erhitzens einen dünnen Glasstab, den man mit Löschpapier umwickelt, einzuführen, und damit alle Feuchtigkeit hinwegzunehmen.

Bei dem Kochen thierischer Materien mit kaustischem Kali wird meistens eine gewisse Quantität Ammoniak gebildet, welches in der Flüssigkeit sich auflöst und bei Zusatz von Salzsäure Salmiak bildet, der die Präcipitation der arsensauren Kalksalze verhindert. Aus dieser Ursache ist es besser, die salzsäurehaltige saure Flüssigkeit durch Einleiten von

Digitized by Google

Schwefelwasserstoffsäure vollständig zu sättigen. Ist arsenige Säure darin zugegen, so entsteht Arsensulfid von citrongelber Farbe, was sich bei ruhigem Stehen nach 12 bis 24 Stunden, und bei gelinder Erwärmung schnell und leicht absetzt.

Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und ein Theil davon in Aetzkalilauge aufgelöst, oder auf dem Filter mit Kalilauge übergossen, worin er sich leicht und schnell auflöst. Der kochenden alkalischen Auflösung setzt man nun so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, mit Essigsäure vermischt, klar bleibt und keinen gelben Niederschlag mehr fallen lässt. Stets muss hierbei in der Auflösung freies Alkali im Ueberschuss vorhanden seyn. In diesem Falle entsteht Schwefelsilber, und alles Arsen bleibt als Arsensäure in der alkalischen Flüssigkeit. Man setzt derselben, ohne sie von dem Niederschlage zu trennen, Salzsäure zu, so dass sie bemerklich vorwaltet, filtrirt sie alsdann von dem Schwefel und Chlorsilber ab, dampft sie zur Trockne ein, glüht den Rückstand schwach, mengt ihn mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem passenden Rohre, wo durch die Kohle die Arsensäure reducirt und Arsen, welches sich sublimirt, abgeschieden wird; es ist übrigens noch bequemer und, der verminderten Masse der arsenhaltigen Materien wegen, besser, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie mit Salzsäure etwas übersättigt ist, aufkocht, die Arsensäure mit Kalkwasser niederschlägt, und diesen Niederschlag allein zu dem Reductionsversuche nimmt, also damit das Verfahren von V. Rose befolgt.

Anstatt der alkalischen Auflösung salpetersaures Silber zuzusetzen, kann man mit derselben Sicherheit essigsaures Bleioxyd anwenden; das Kali behält in diesem Falle Bleioxyd neben arseniger Säure aufgelöst; sie wird geradezu, ohne sie von dem Schwefelblei zu trennen, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, in diese Auflösung ein Zinkstreifen gelegt, das sich entwickelnde Gas durch eine schwach glühende, bei kleinen Quantitäten möglichst enge, Glasröhre geleitet, und wie bei der Entdeckung des Arsens durch Arsenwasserstoffbildung verfahren (siehe diese). Diese Methode ist so ausnehmend scharf, dass ½ Milligrm. des Schwefelniederschlags hinreicht, um die unzweideutigsten Kennzeichen von der Anwesenheit des Arsens, d. h. die Bildung eines schwarzen, metallisch glänzenden Rings in der glühenden Leitungsröhre des Gases etc., zum Vorschein zu bringen.

Die letztere Methode, nämlich die Fällung der arsenhaltigen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas, hat neben ihrer grofsen Einfachheit den Vortheil, dass keine Art von Beimischung organischer oder anderer Materien die Reaction hindert, vorausgesetzt, dass die zu fällende Flüssigkeit einen Ueberschuss von Salzsäure enthält.

Anstatt das Arsen des Arsensulfids durch den Sauerstoff des salpetersauren Silberoxyds in Arsensäure zu verwandeln, kann man es auch in einigen Tropfen Kalilauge lösen, oder von dem Filter durch Uebergiefsen mit Kalilauge hinwegnehmen, der Lauge etwas Salpeter zusetzen, zur Trockne abdampfen und den Rückstand in einer Porcellanschale bei schwacher Glühhitze schmelzen. Der Salpeter zerstört beim Schmelzen alle anhängenden organischen Materien, und das Kali hindert die Wiederauflösung anderer beigemischten Metalloxyde, so dass beim Uebergiefsen der geschmolzenen Masse mit Wasser die Auflösung nichts

Digitized by Google

weiter enthält, als arsensaures, schwefelsaures, salpetersaures und freies Kali. Man verfährt damit ganz nach der Methode von V. Rose.

Berzelius's Methode weicht von der so eben beschriebenen darin ab, dass er das Arsen aus dem mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage direct reducirt. Zu diesem Zweck wird der Niederschlag, nachdem er wohl ausgewaschen ist, im feuchten Zustande mit gepulvertem geglühten kohlensauren Natron zu einem Teige gemengt, derselbe in eine 3 Linien weite, an beiden Enden offene, an dem einen Ende zu einer Spitze ausgezogene Röhre gebracht; diese Röhre steht in Verbindung mit einem Apparate, aus dem sich reines Wasserstoffgas entwickelt. Man erhitzt zuerst in dem Gasstrome die feuchte Masse gelinde, und, wenn alles Wasser entfernt ist, so stark, dass sie schmilzt. Sogleich nachdem sie glühend geworden, sieht man Arsen an den kälteren Theilen der Röhre, nach der Spitze zu oder in der Spitze, als schwarzen, metallisch glänzenden Ring sich anlegen. Um das feuchte Gemenge des Schwefelniederschlags in die Röhre hineinzubringen, streicht es Berzelius auf einen Glassplitter oder ein dünnes Röhrchen, was er in die Reductionsröhre hineinschiebt.

a Fig. 10 Taf. V. ist die Entbindungsflasche, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* ist die Reductionsröhre, *g h* die kleine eingeschobene Röhre. Der Vorgang bei dieser Reduction ist in dem Artikel »Arsensulfid, Verhalten zu Alkalien« auseinandergesetzt.

Auf dasselbe Princip gründet sich die folgende Reductionsmethode. Eine Glasröhre wird in eine nicht zu enge verschlossene Spitze ausgezogen; in die Spitze bei *b* bringt man das getrocknete Arsensulfid, und auf dasselbe eine lockere Schicht von einem wohlausgeglühten Gemenge von Aetzkalk mit Kohle. Man erhitzt nun zuerst den Theil der Röhre, wo das Gemenge liegt, zum Glühen, und bringt alsdann die Spitze *b* in die Flamme, in der Art also, dass das Arsensulfid in Dampfgestalt über den glühenden Kalk streichen muss; an der Stelle *a* legt sich das reducirte Arsen an. Um sich ein inniges Gemenge von Kalk mit Kohle zu verschaffen, löscht man gebrannten Kalk mit Wasser, mischt das trockne Kalkhydrat mit einem Drittel seines Gewichts Kienruſs, und glüht es zum zweiten Male aus. Man kann auch mit demselben Vortheil, nach H. Rose, das Schwefelarsen mit oxalsaurem Kalk, und noch besser mit einem Gemenge von oxalsaurem Kalk und etwas kohlensaurem Ammoniak, in einer an dem einen Ende verschlossenen engen Glasröhre glühen. Die letzteren Methoden sind nicht ganz befriedigend, indem ein Theil des Arsensulfids in dem Rückstande bleibt, und ein anderer meistens unreducirt durch den glühenden Kalk hindurchgeht; sie lassen sich übrigens in den meisten Fällen mit hinreichender Sicherheit in Anwendung bringen.

Aus Flüssigkeiten, welche, anstatt arseniger Säure, Arsensäure enthalten, erhält man mit Schwefelwasserstoff nur mit Schwierigkeit einen Niederschlag von Arsenpersulfid; es ist in diesem Falle bequemer, die freie Säure mit Aetzkali zu neutralisiren, etwas Kali im Ueberschuss zuzusetzen, und erst dann und so lange Schwefelwasserstoffsäure einzuleiten, bis dieses Gas nicht mehr absorbirt wird; in diesem Falle entsteht Arsenpersulfid - Schwefelkalium, was aufgelöst bleibt. Man vermischt sie alsdann mit überschüssiger Salzsäure, wodurch diese Verbindung zerlegt und alles Arsenpersulfid niedergeschlagen wird. Mit diesem Niederschlage verfährt man ganz, wie bei der Reduction des Arsensulfids.

Digitized by Google

(Man sehe die Artikel »Arsenwasserstoff und Arsensulfid, Verhalten zu alkalischen Metalloxyden.«) *J. L.*

Arsenerze sind Mineralien, die, aufser ihren übrigen metallischen Grundlagen, Arsen in Mischung enthalten. Es gehören hierher:
Gediegenes Arsen = As (im bergmännischen Sinne, indem das Arsenmetall nie rein, und meist auf Erzgängen vorkommt;
Arsenkies = $FeS_2 + FeAs_2$;
Kobaltglanz oder Glanzkobalt = $CoS_2 + CoAs_2$;
Kupferfahlerz = $4\begin{Bmatrix}FeS\\ZnS\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix} + 2\left(4Cu_2S + \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix}\right)$
Kupfernickel oder Arsennickel (röthlicher) = NiAs;
Arsennickel (grauer) = $NiAs_2$;
Nickelglanz = $NiS_2 + NiAs_2$;
Polybasit = $9\begin{Bmatrix}Cu_2S\\Ag_2S\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}Sb_2S_3\\As_2S_3\end{Bmatrix}$;
(In dieser Formel das Ag halb so grofs wie gewöhnlich genommen.)
Lichtes Rothgültigerz = $3AgS + 2AsS_3$, und
Speifskobalt = $CoAs_2$.

Das Rauschgelb = As_2S_3 und das Realgar = AsS, so wie alle Mineralien, in welchen das Arsen im oxydirten Zustande enthalten ist, werden in der Regel nicht zu den Arsenerzen gezählt.

Arsenfluorid. As_2F_6. Bei Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Flussspath und arseniger Säure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure erhält man diese Verbindung in Gestalt einer farblosen, bei 100° siedenden Flüssigkeit. Das Verhalten derselben gegen Wasser etc. ist der des Chlorids ähnlich; sie vereinigt sich mit wasserfreiem Ammoniak zu einem weifsen, festen Salze, analog in seinen Eigenschaften dem Arsenchlorid-Ammoniak. *J. L.*

Arsenkies (*Fer arsenical. — Arsenical Pyrites*; *Arsenical Iron*). Ein Mineral, welches in Kristallen erscheint, die sich auf eine gerade rhombische Säule von 115° 53′ zurückführen lassen; auch kommt es massig und derb vor. Es ist silberweifs bis licht-stahlgrau, undurchsichtig, metallglänzend, härter als Apatit und hat ein specifisches Gewicht = 6,172. Nach Stromeyer enthält es 36,04 Eisen, 42,88 Arsen und 21,08 Schwefel, und lässt sich somit durch die Formel $FeS_2 + FeAs_2$ ausdrücken. In einem Glaskölbchen erhitzt, zersetzt er sich leichter unter Sublimation von metallischem Arsen, und geht dadurch in F S über. Man findet den Arsenkies auf Lagern und Gängen in Gneufs, Glimmer und Chloritschiefer, seltener im Uebergangskalk; so zu Freiberg, Munzig, Joachimsthal, Altenburg, Ehrenfriedersdorf, St. Andreasberg, Schladming in Steiermark, Reichenstein und Kupferberg in Schlesien; in Siebenbürgen, Cornwall, Schweden u. s. w. *J. L.*

Arsenide nennt man die Verbindungen des Arsens mit Metallen; viele kommen in der Natur ziemlich rein und kristallisirt vor; sie können leicht direct durch Zusammenschmelzen der Metalle, oder von arseniger Säure, Kohle und dem Metall, mit dem man das Arsen verbinden will, hervorgebracht werden. Die Verbindungen des Kaliums und Natriums mit dem Arsen zerlegen das Wasser, wenn sie damit zusammengebracht werden, es entsteht Kali und Natron, und es entwickelt sich Arsenwasserstoffgas; fester Arsenwasserstoff bleibt als schwarzes Pulver in der Flüssigkeit. Die Verbindungen der schweren Metalle mit

Digitized by Google

Arsen sind spröde und leichter schmelzbar, als die Metalle; erhitzt man ein Stückchen Arsen auf einem Platinblech, so entsteht sogleich ein Loch, indem die entstandene Verbindung schmilzt. Beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen werden die meisten Arsenide zerlegt, indem sich der gröfste Theil des Arsens verflüchtigt; beim Glühen an der Luft ist diese Zersetzung noch vollständiger, das Arsen geht als arsenige Säure hinweg, das Metall bleibt entweder rein, wie bei den edeln Metallen, oder als Oxyd, oder als basisch arsensaures Salz zurück. Durch Glühen von arsenig- oder arsensauren Salzen mit Kohle lassen sich keine dem Arsengehalt entsprechende Verbindungen hervorbringen; gewöhnlich wird hierbei alles Arsen verflüchtigt, und es bleibt Oxyd, oder Metall, oder arsenhaltiges Metall. Die Arsenide werden durch Schmelzen mit Salpeter in basisch arsensaure Salze verwandelt; geschieht das Glühen bei Zusatz von reinen oder kohlensauren Alkalien, so bleiben bei den schweren Metallen nach dem Uebergiefsen mit Wasser ihre Oxyde arsenfrei zurück. Die Arsenide der schweren Metalle werden durch Säuren, aufser Salpetersäure oder Königswasser, entweder gar nicht oder nur schwierig angegriffen; durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien oder mit schwarzem Fluss erleiden die Arsenide keine Veränderung; wird bei diesen Mischungen aber Schwefel zugesetzt, so entsteht eine im Wasser lösliche Verbindung von Arsensulfür mit Alkalisulfür, und das Metall bleibt, frei von Arsen, als Schwefelmetall zurück. *J. L.*

Arsenige Säure ($As_2 O_3$. *Acidum arsenicosum B.* — Weifser Arsenik; Giftmehl; Hüttenrauch. — *Arsenicum album*). Arsen oxydirt sich an feuchter Luft, es überzieht sich mit einer schwarzen Rinde (sogenanntes Suboxyd), aus welcher heifses Wasser arsenige Säure auszieht; schneller geschieht diese Oxydation, wenn es einer höheren Temperatur ausgesetzt wird; bis nahe zur Rothglühhitze erwärmt, verbreitet es, indem es verbrennt, in der Luft dicke weifse Dämpfe von arseniger Säure, wobei man einen eigenthümlichen durchdringenden Knoblauchgeruch bemerkt; die nämliche Oxydationsstufe entsteht, wenn Arsen mit concentrirter Schwefelsäure und ein Gemenge derselben mit Arsensäure, wenn es mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wird, oder wenn man Arsenchlorid mit Wasser vermischt.

Diese Säure wird in den Laboratorien nur selten dargestellt, indem sie im Handel sehr rein vorkommt; sie wird nämlich im Grofsen als Nebenproduct bei den Schmaltewerken, und in Schlesien aus Arsenkies (Eisenarsenür) direct gewonnen. Das verkleinerte Erz wird in einem Ofen in einem Theile desselben, welcher die Form einer an beiden Seiten offenen Muffel besitzt, zum Glühen erhitzt; die vordere Oeffnung dient zum Eintragen des frischen und zum Herausnehmen des gerösteten Erzes; die hintere Seite steht vermittelst einer weiten Röhre in Verbindung entweder mit einem gemauerten Kanal oder mit gewölbten Kammern, die über einander angebracht sind, Giftfänge. Durch die vordere Oeffnung nach den Giftfängen zu geht während der Dauer der Röstung ein mäfsiger Luftstrom über das glühende Erz, in welchem das ausgetriebene Arsen verbrennt und wodurch die arsenige Säure in die Giftfänge übergeführt wird. Sie setzt sich an den Wänden und am Boden in Gestalt eines weifsen oder grauen Pulvers an, Arsenikmehl, Giftmehl.

Dieses Giftmehl wird sodann in eisernen Gefäfsen sublimirt, und dies ist die gefährlichste Operation bei der Arsengewinnung. Das dem

Digitized by Google

Giftmehl beigemischte reine Arsen verbindet sich nämlich mit dem Eisen dieser Gefäfse; sie bekommen bald Löcher, durch welche arsenige Säure in den Feuerraum fällt, aus dem sie sich in dem ganzen Arbeitsorte verbreitet.

Die auf die beschriebene Weise sublimirte arsenige Säure kommt im Handel in Gestalt von durchscheinenden bis durchsichtigen, farblosen oder schwachgelblichen Stücken vor, von muschlichem Bruch, ohne bemerkbar kristallinisches Gefüge; es ist amorphe arsenige Säure (s. den Art. »Amorph«); sie ist geruchlos, von schwachem styptischen süfslichen Geschmack; sie ist leicht schmelzbar, flüchtiger wie Arsen und sublimirbar, ihre Dämpfe besitzen keinen Geruch.

In kaltem Wasser ist die gepulverte arsenige Säure nur schwierig löslich, sie wird davon, wie Schwefelblumen, nicht benetzt; in kochendem löst sie sich leichter als in kaltem; aus der heifsen Auflösung kristallisirt sie in ziemlich regelmäfsigen Octaëdern. Bei dem Uebergang der amorphen arsenigen Säure in den kristallinischen Zustand aus Wasser bemerkt man keine besondere Erscheinung, vielleicht weil die Kristallbildung nur sehr langsam vor sich geht; löst man sie aber in kochender Salzsäure und lässt die Auflösung an einem dunkeln Orte erkalten, so bemerkt man in der Flüssigkeit eine starke und so lange fortdauernde Lichtentwicklung in der Form von leuchtenden Funken, bis die Kristallisation beendigt ist; die erhaltenen durchsichtigen Kristalle, auf dieselbe Weise wiederholt kristallisirt, zeigen diese Erscheinung nicht mehr, sie ist demnach abhängig von dem Uebergang der arsenigen Säure in eine neue Form. Die gewöhnliche glasartige durchsichtige arsenige Säure wird mit der Zeit, ohne ihr Gewicht zu verändern, milchweifs porcellanartig; auch diese Veränderung beruht auf dem Uebergang aus dem amorphen in den kristallinischen Zustand.

Die physikalischen Eigenschaften der amorphen und kristallinischen arsenigen Säure weichen von einander ab; die kristallinische ist specifisch leichter, als die amorphe; 1 Th. der letzteren bedarf zu ihrer Auflösung 105 Th. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 10,3 Th. kochendes; 1 Th. kristallinische nur 80 Th. kalten und 9 Th. siedenden Wassers (Guibourt). Die Auflösung der amorphen Säure röthet Lackmus, die der kristallinischen nicht. Durch Berührung der gepulverten amorphen Säure mit Ammoniak, von welchem sie nichts in Verbindung behält, geht sie augenblicklich in den Zustand der kristallinischen über Die aus Arsenchlorid mit Wasser gefällte arsenige Säure löst sich in 22 Th. Wasser von 80°, die Auflösung röthet Lackmus.

Wöhler hat eine arsenige Säure beschrieben, welche nicht in der gewöhnlichen Form kristallisirt war, sondern in einer andern, die sich geometrisch nicht auf das Regularoctaëder zurückführen lässt. Bei dem Abbruch eines Ofens, in welchem Kobalterze geröstet worden waren, fanden sich viele Zwischenräume des Mauerwerks mit einer Zusammensetzung von durchsichtigen, perlmutterglänzenden, sechsseitigen, biegsamen und nach der Richtung der gröfseren Flächen spaltbaren Tafeln von ganz reiner arseniger Säure angefüllt. Bei neuer Kristallisation lieferten diese die gewöhnliche Form. — Die arsenige Säure löst sich in verdünnten heifsen Säuren in gröfserer Menge, wie im Wasser, und kristallisirt daraus, ohne von den Säuren zurückzubehalten. Beim Kochen mit Salpetersäure verwandelt sie sich in Arsensäure; ihre Auflösung in Säuren oder Wasser absorbirt Chlorgas in grofser Menge; beim Ab-

Digitized by Google

dampfen erhält man Arsensäure, wobei Chlorwasserstoffsäure entweicht. Phosphorige und unterphosphorige Säure zerlegen die arsenige Säure in Arsen, was sich abscheidet, während sich Phosphorsäure bildet; dies geschieht, wenn die Auflösungen beider so weit abgedampft werden, dass die genannten Phosphorsäuren Phosphorwasserstoff entwickeln, wodurch es sehr wahrscheinlich wird, dass die Zersetzung auf Kosten der Bestandtheile dieses Gases vor sich geht.

Erwärmt man Jod mit arseniger Säure und Wasser, so bekommt man eine gefärbte Auflösung, aus der sich beim Abdampfen und Erkalten eine Verbindung von beiden in Gestalt silberglänzender weifser Kristalle absetzen; trocken erhitzt, geben sie Wasser, Arsenjodid, Jod und arsenige Säure.

Schwefel und Phosphor zerlegen die arsenige Säure, wenn sie damit zusammengeschmolzen werden; es entsteht schweflige Säure und Arsensulfür, oder Arsenphosphor und Phosphorsäure.

Wasserstoff, Kohle und viele Metalle entziehen bei schwacher Glühhitze der arsenigen Säure ihren Sauerstoff und reduciren sie gänzlich wie die beiden ersteren, oder unter Bildung von arsenigsauren oder arsensauren Salzen und Metallarseniden.

Mit wasserfreien alkalischen Erden oder mit kohlensauren fixen Alkalien zusammengeglüht, zerfällt die arsenige Säure in arsensaures Salz und in Arsen, das sich sublimirt.

Die höheren Oxydationsstufen vieler Metalle (Mangansäure, Chromsäure) werden durch arsenige Säure in die niedrigsten zurückgeführt; dasselbe geschieht auf nassem Wege, wenn manche frisch niedergeschlagene Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd, mit arseniger Säure und überschüssigem Alkali digerirt werden. Eine wässerige Auflösung von arseniger Säure wird durch Schwefelwasserstoffsäure gelb gefärbt; wird die Auflösung mit einer Säure versetzt, so entsteht ein gelber flockiger Niederschlag, die der arsenigen Säure correspondirende Schwefelverbindung.

Aus sauren Auflösungen der arsenigen Säure wird das Arsen durch Zink in Gestalt eines schwarzen Pulvers niedergeschlagen, wobei sich mit dem Wasserstoffgas Arsenwasserstoffgas entwickelt.

Die arsenige Säure geht eine Verbindung ein mit saurem weinsauren Kali. Mit salpetersauren Salzen zusammengemischt, entstehen arsensaure Verbindungen ihrer Basen. Sie ist unlöslich in Aether, etwas löslich in Alkohol, und wird von heifsen fetten Oelen zu einer schwarzen pflasterartigen Masse aufgelöst. *J. L.*

Arsenigsaure Salze. Die arsenige Säure verbindet sich mit Basen zu sauren neutralen oder basisch arsenigsauren Salzen, welche bis jetzt nur wenig untersucht sind. Diejenigen Salze, worin sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 2 zu 3 verhält, werden als neutrale betrachtet; die allgemeine Formel für ihre Zusammensetzung ist, wenn MO ein Atom einer Basis bedeutet, die 1 At. Sauerstoff enthält, $2\,MO, As_2O_3$. Sie löst sich in Kali- und Natronlauge in jeder Menge auf, ohne das Alkali zu neutralisiren. Die concentrirten Auflösungen zerlegen sich an der Luft durch die Einwirkung der Kohlensäure, und man erhält daraus nach längerer Zeit sehr grofse und vollkommen ausgebildete Octaëder von arseniger Säure. In wässerigem Ammoniak löst sich die Säure leichter, als im Wasser; beim Verdampfen der Auflösung bleibt sie ammoniakfrei zurück.

Digitized by Google

Kalk, Baryt und Strontian lösen sich auf, wenn sie mit Wasser und überschüssiger arseniger Säure gekocht werden; aus diesen Auflösungen schlägt Kalk-, Baryt- und Strontianwasser basische Salze in Gestalt von weifsen Flocken nieder. Diese Niederschläge lösen sich in Säuren und Ammoniaksalzen auf; aus diesem Grunde kann die arsenige Säure aus Flüssigkeiten, welche Ammoniaksalze enthalten, durch diese Basen nicht gefällt werden.

Die übrigen arsenigsauren Salze sind im Wasser unlöslich; sie werden durch Zersetzung eines löslichen arsenigsauren Salzes mit den Auflösungen der entsprechenden Metalloxydsalze dargestellt. Alle basischen arsenigsauren Salze sind in Säuren löslich, wenn diese mit der Basis kein unlösliches Salz bilden; manche lösen sich in überschüssiger arseniger Säure auf; arsenigsaures Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd und Silberoxyd lösen sich leicht in Ammoniak; das Kupfersalz giebt eine farblose Auflösung, indem das Kupferoxyd sich hierbei zerlegt in Oxydul, während der abgetretene Sauerstoff einen Theil der arsenigen Säure in Arsensäure verwandelt. Die Auflösungen dieser Salze, deren Basen in Säuren oder in Wasser lösliche Schwefelmetalle bilden, verhalten sich zu Schwefelwasserstoffsäure genau wie Auflösungen von arseniger Säure (s. S. 504); bei den übrigen schlägt sich mit Arsensulfür das in Säuren unlösliche Schwefelmetall nieder, aus welchem Niederschlage ersteres durch Ammoniak ausgezogen werden kann. Die meisten arsenigsauren Salze werden dnrch Glühen zersetzt in Arsen, das sich sublimirt, und in ein arsensaures Salz; bei Zusatz von Kohle allein oder von Borsäure mit Kohle ist die Zersetzung und Abscheidung des Arsens meistens vollkommen.

Bleisalze werden durch arsenigsaure Alkalien weifs niedergeschlagen, eben so Eisen- und Quecksilbersalze; charakteristisch ist die Farbe des arsenigsauren Silberoxyds, es besitzt eine satte gelbe Farbe und die des arsenigsauren Kupferoxyds (siehe Mineralgrün), welches zeisiggrün ist; Kobaltsalze werden pfirsichblüthroth, Nickelsalze hellgrün gefällt. Arsenigsaures Manganoxydul bildet beim Schmelzen ein dunkelrothes, sehr leicht flüssiges Glas, was durch Glühhitze nicht zerlegt wird und beim Glühen mit Kohle alles Arsen vollständig abgiebt. *J. L.*

Arsenigsaure Doppelsalze s. Schweinfurter Grün und weinsteinsaure Doppelsalze.

Arsenjodid. $As_2 J_6$. Destillirt man ein Gemenge von 5 Th. Jod mit 1 Th. Arsen, so erhält man in der Vorlage und dem Halse der Retorte Arsenjodid in Gestalt einer orangerothen, goldglänzenden kristallinischen Masse; sie ist leichtflüssig und wird von Wasser aufgelöst, aus welchem sie beim Abdampfen sich wieder scheidet. Ist das Jod feucht, so wird das Jodid mit arseniger Säure verunreinigt. (S. Arsenige Säure und Jod). *J. L.*

Arsenperchlorid. $As_2 Cl_{10}$? Diese Verbindung scheint für sich nicht dargestellt werden zu können. Destillirt man arsensaures Kali mit Kochsalz und Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlorgas und man erhält die niedere Chlorstufe $As_2 Cl_6$. *J. L.*

Arsenpersulfid. $As_2 S_5$. Arsensulfid (Berzelius). Dies ist die der Arsensäure correspondirende Schwefelungsstufe des Arsens.

Digitized by Google

Am leichtesten wird sie erhalten, wenn arsensaures Kali (As_2O_5, 2KO) in Wasser aufgelöst und vollständig durch Hineinleiten von Schwefelwasserstoffsäure zerlegt wird; man erhält eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die bei Zusatz einer Säure Arsenpersulfid fallen lässt, indem die Schwefelbasis unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Durch Zersetzung von Arsensäure mit Schwefelwasserstoff erhält man diese Verbindung ebenfalls, obwohl ungleich langsamer. Der Niederschlag ist dem Arsensulfid in der Farbe und Beschaffenheit so ähnlich, dass beide durch das Auge kaum von einander unterschieden werden können; er besitzt übrigens gewöhnlich eine etwas hellere Farbe. Im trocknen Zustande stellt es ein hochgelbes Pulver dar, welches schwieriger als Schwefel schmilzt, und dabei dunkler und röthlich wird; für sich erhitzt, sublimirt es ohne Veränderung zu einer zähen, rothbraunen, nicht kristallinischen Masse; erkaltet ist sie durchsichtig und gelbroth. Mit Alkohol gekocht, entzieht ihm dieser Schwefel, und es bleibt eine niedrigere Schwefelungsstufe zurück; frisch niedergeschlagen, röthet es Lackmus, löst sich mit grofser Leichtigkeit in Alkalien und kaustischem concentrirten Ammoniak; durch verdünntes Ammoniak wird es in Schwefel und in die niedrigere Schwefelungsstufe zersetzt. Es zerlegt die Wasserstoffsulfidsalze unter Austreibung von Schwefelwasserstoff; eben so leicht zerlegt es die kohlensauren kochenden Alkalien. Es verbindet sich mit Schwefelbasen zu den Arsenpersulfidsalzen (Berzelius).

Wenn eine Auflösung von neutralem Arsenpersulfid-Natrium oder Kalium mit Alkohol vermischt und die filtrirte kochende Flüssigkeit bis auf zwei Drittel abgedampft wird, so scheiden sich aus derselben glänzende Kristallgruppen ab, welche gegen 1 At. Arsen 9 At. Schwefel enthalten, ohne Zweifel Verbindungen von Schwefel mit Arsenpersulfidsalzen. *J. L.*

Arsenpersulfidsalze (*Sulfarseniati* Berzelius). Alle arsensauren Salze, mit den Schwefelungsstufen der Alkalimetalle in Berührung, werden davon zersetzt in Arsenpersulfidsalze. Diese Zerlegung erfolgt auf eine ähnliche Art, wie die der arsenigsauren Salze unter denselben Umständen (s. Arsensulfidsalze). Die Verbindungen des Arsenpersulfids mit alkalischen Schwefelmetallen sind im wasserfreien Zustande gelb; mit chemisch gebundenem Wasser sind sie farblos oder gelblich; sie besitzen einen schwefelartigen, ekelhaft bittern Geschmack. Durch Säuren werden sie zersetzt unter Fällung von Arsenpersulfid; alle Salze der Radikale der Alkalien, alkalischen Erden, Beryllerde und Ytterde sind, so wie einige der schweren Metalle, löslich. Die neutralen lassen sich nicht kristallisiren, die basischen nehmen leichter regelmäfsige Form an. Die neutralen zerlegen sich beim Glühen in Schwefel und ein Arsensulfidsalz, die basischen werden nicht verändert. Die Auflösungen verändern sich an der Luft; durch Absorption von Sauerstoff entsteht unterschwefliges und arsenigsaures Salz, was in Auflösung bleibt; es schlägt sich Arsenpersulfid und Schwefel nieder.

Diese Salze existiren in den verschiedensten Sättigungsgraden; diejenigen, worin der Schwefel der Basis sich zu dem des Arsenpersulfids verhält, wie 2 zu 5, werden als die neutralen betrachtet (Berzelius).

Alle Oxydationsstufen des Arsens verwandeln sich bei Digestion

Digitized by Google

mit den höheren Schwefelungsstufen der löslichen Alkalimetalle, in Arsenpersulfidsalze (s. Arsensulfidsalze), die sich leicht und vollständig lösen. *J. L.*

Arsensäure. $As_2 O_5$. (*Acidum arsenicum.*) Die höchste Oxydationsstufe des Arsens; sie wird erhalten, wenn man 1 Th. arsenige Säure in einer Mischung von 10 Th. Salpetersäure und 1 Th. Chlorwasserstoffsäure in der Wärme auflöst, die Auflösung gelinde abdampft, in einem Platingefäfse zur Trockne bringt, und zuletzt zur Entfernung der fremden Säuren zum schwachen Glühen erhitzt. Sehr rein erhält man sie auch durch Zerlegung von arsensaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure, wobei man nach Absonderung des schwefelsauren Baryts auf dieselbe Weise verfährt.

Man erhält die Arsensäure auf diese Weise in Gestalt eines durchsichtigen oder milchweifsen Glases, welches leicht schmelzbar und in starker Glühhitze in arsenige Säure und Sauerstoff zersetzbar ist.

An der Luft zerfliefst sie zu einer sehr sauren, scharf metallisch schmeckenden, Lackmus stark röthenden, syrupähnlichen Flüssigkeit, in welcher sich bei starker Kälte grofse, durchsichtige, leicht zerfliefsliche Kristalle von kristallisirtem Arsensäurehydrat bilden; sie entstehen häufig beim langsamen Zerfliefsen der wasserfreien an feuchter Luft. Ist der Arsensäure arsenige Säure beigemischt, so bleibt diese bei der Auflösung im Wasser zum grofsen Theil zurück. Sie löst Eisen und Zink mit Entwicklung von reinem Wasserstoffgas auf; die Auflösung des Zinks erstarrt nach und nach, so wie die Flüssigkeit neutral wird, zu einer gelatinösen, durchsichtigen Masse; bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zerlegen die genannten Metalle die Arsensäure, es scheidet sich Arsen ab, und mit dem freiwerdenden Wasserstoffgase entwickelt sich Arsenwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure zerlegt die wässerige Arsensäure in der Kälte sehr langsam, bei Gegenwart einer fremden Säure und in der Wärme schneller; die Flüssigkeit wird anfänglich gelb und bleibt klar und durchsichtig, nach einigen Stunden setzt sich Arsensulfid ($As_2 S_5$) ab; enthält sie arsenige Säure, so entsteht sogleich ein gelber Niederschlag von Arsensulfür ($As_2 S_3$). Mit Ammoniumsulfür oder Ammoniumsulfid (geschwefeltes Schwefelammonium) im Ueberschuss vermischt, giebt die Säure keinen Niederschlag, indem das entstehende Arsensulfid von dem freien Ammoniak oder dem überschüssigen Ammoniumsulfür in Auflösung erhalten wird; wird aber eine Säure zugesetzt, so wird alles Arsensulfid gefällt.

Die Arsensäure verhält sich gegen brennbare Körper, gegen Metalle und überhaupt gegen alle reducirenden Verbindungen, wie die arsenige Säure; sie wird davon entweder gänzlich oder nur theilweise ihres Sauerstoffs beraubt und Arsen abgeschieden, oder in arsenige Säure verwandelt; ihre Auflösung, mit Zucker oder anderen organischen Materien vermischt, färbt sich mehr oder weniger dunkelroth. Wovon diese Farbe herrührt, ist unbekannt. *J. L.*

Arsensäure, antimonig- und antimonsaure. Wenn ein arsen- und antimonhaltiger Körper mit Salpetersäure oxydirt wird, so entsteht eine Verbindung von Arsensäure mit antimoniger Säure, die sich theilweise in der Salpetersäure löst und daraus, durch Zusatz von Wasser, in Gestalt eines weifsen Pulvers gefällt werden kann; der

Digitized by Google

gröfste Theil davon ist in dem Rückstande enthalten. Nach dem Glühen ist diese Verbindung durchaus unlöslich in Salpetersäure, in beiden Fälllen löst sie sich aber in Salzsäure. Wird die salzsaure Auflösung abgedampft bis zur Trockne, so zieht Wasser Arsensäure und wenig antimonige Säure daraus aus. Kaustische Alkalien zerlegen beim Schmelzen diese Verbindung in arsensaures und antimonigsaures Alkali; mit Wasser übergossen, lösen sich diese Verbindungen auf, und Salpetersäure fällt alsdann aus der Auflösung eine Verbindung, welche weniger Arsensäure enthält. Löst man letztere in concentrirter Salzsäure auf und setzt Wasser zu, so schlägt sich beinahe reine antimonige Säure nieder (Berthier). *J. L.*

Arsensaure Salze.

Zusammensetzung der bekanntesten arsensauren Salze.

Formel	Atomgewicht	Säure	Base	Wasser
a. Mit 3 Atomen Basis.				
$As_2O_5, 3AgO$	5794,90	24,85	75,15	
$As_2O_5, 3BaO$	4310,72	33,41	66,59	
$As_2O_5, 3CaO$	2508,14	57,42	42,58	
$As_2O_5, 3KaO$	3209,83	44,86	55,14	
$As_2O_5, 3NaO$	2612,77	55,12	44,88	
$As_2O_5, 3NaO, 24aq.$	5312,27	27,11	22,07	50,82
$As_2O_5, 2NaO, H_2O + 24aq.$ (?)	5033,85	28,61	NaO 15,53 H_2O 2,24	53,62
$As_2O_5, 3PbO$	5623,58	25,61	74,39	
b. Mit 2 Atomen Basis.				
$As_2O_5, 2N_2H_6 + 3aq.$	2206,47	65,26	19,44	15,30
$As_2O_5, 2BaO$	3353,84	42,94	57,06	
$As_2O_5, 2CaO$	2152,12	66,91	33,09	
$As_2O_5, 2KO$	2619,92	54,97	45,03	
$As_2O_5, 2NaO + 16aq.$	4021,55	35,81	49,44	44,75
$As_2O_5, 2PbO$	4229,08	34,05	65,95	
c. Mit 1 Atom Basis.				
$As_2O_5, N_2H_6 + 3aq.$	1991,99	72,29	10,77	16,94
As_2O_5, BaO	2396,96	60,08	39,92	
As_2O_5, CaO	1796,10	80,18	19,82	
As_2O_5, KO	2030,00	70,94	29,06	
$As_2O_5, NaO, 4aq.$	2280,90	63,14	17,14	19,72

Die Arsensäure bildet mit den Basen drei Reihen von Salzen, wovon viele in ihrer Zusammensetzung den phosphorsauren Salzen sehr ähnlich sind. Die erste Reihe enthält 3 Atome fixer Basis auf 1 At. Arsensäure; man ist gewohnt, diese basische arsensaure Salze zu nennen. Zu dieser Reihe ist das arsensaure Natron zu rechnen, in welchem 1 Atom fixer Basis vertreten ist durch 1 At. Halhydratwasser (basisches Wasser), obwohl es, seinem Gehalt an fixer Basis nach, zu den Salzen der zweiten Reihe gezählt werden müsste. In der zweiten Reihe sind mit 1 At. Arsensäure 2 At. fixer Basis und in der dritten 1 At. fixer Basis verbunden; die Salze der zweite Reihe heifsen die neutralen, die der dritten die sauren arsensauren Salze. Die auflöslichen Salze der ersten und zweiten Reihe reagiren alkalisch, die der dritten sauer. Wird ein lösliches Salz der ersten Reihe mit einem andern Metallsalz vermischt, so entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des löslichen arsensauren Salzes; die Flüssigkeit ist nach der

Digitized by Google

Zersetzung neutral. Lösliche arsensaure Salze der zweiten Reihe zerlegen sich mit anderen Metallsalzen, indem sich entsprechende unlösliche arsensaure Verbindungen bilden; ist die Flüssigkeit nach der Zersetzung sauer, so ist das entstandene unlösliche Salz ein Salz der ersten Reihe.

Eine gleiche Kristallform mit phosphorsauren Salzen besitzen alle arsensauren Salze, deren Zusammensetzung den entsprechenden phosphorsauren ähnlich ist. Bei mehren arsensauren Salzen ist die gleiche Zusammensetzung übrigens durch den Versuch noch nicht nachgewiesen.

Alle in Salpetersäure löslichen arsensauren Salze geben mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag ($As_2O_5, 3PbO$), welcher, auf der Kohle vor dem Löthrohr geglüht, schmilzt und unter heftiger Entwicklung von Arsen reducirt wird. Dieses Verhalten wird als Erkennungsmittel der arsensauren Salze benutzt.

Mit Kohle oder Wasserstoffgas für sich oder gemengt mit Borsäure geglüht, geben alle arsensauren Salze sublimirbares Arsen.

Kali und Natron bilden mit der Arsensäure auflösliche Verbindungen, die entweder direct oder durch Zusammenschmelzen der entsprechenden salpetersauren Salze mit ihrem halben Gewicht arseniger Säure dargestellt werden.

Die gegen Pflanzenfarben neutralen Auflösungen von arsensaurem Kali und Ammoniak geben bei der Kristallisation arsensaure Salze der dritten, eine solche Lösung von arsensaurem Natron hingegen giebt ein Salz der ersten Reihe; die Mutterlauge reagirt in dem ersteren Falle alkalisch, in dem andern sauer. Die arsensauren Salze der ersten und zweiten Reihe von Baryt, Kalk, Magnesia und Strontian sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniaksalzen; die der dritten Reihe leicht löslich. Arsensaure Bittererde bildet mit Ammoniak ein Doppelsalz, ähnlich dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak ($2MgO, H_6N_2, As_2O_5, 14aq.$). Arsensaurer Kalk mit Kristallwasser ($2CaO, As_2O_5, 6aq.$) ist der natürlich vorkommende Pharmacolith; der Pikropharmacolith ist ein Doppelsalz, welches Kalk, Bittererde und Wasser enthält.

Lösliche arsensaure Salze schlagen Chromoxydsalze grün, Kupferoxydsalze grünblau, Kobaltoxydsalze rosenroth, Nickeloxydsalze grün, Platinsalze hellbraun, Quecksilberoxydsalze gelb, Quecksilberoxydulsalze gelblichweifs, Rhodiumsalze gelbweifs, Silberoxydsalze braunroth (die Farbe dieses Silbersalzes ist für die Arsensäure charakteristisch), Uranoxydsalze hellgelb nieder. Alle übrigen Metallsalze werden davon weifs gefällt.

Arsensaures Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd, Silberoxyd sind in Ammoniak löslich. *J. L.*

Arsen, Scheidung vom Antimon. Eine Legirung beider Körper wird durch Weifsglühhitze bei Ausschluss der Luft zerlegt, indem sich das Arsen verflüchtigt; bei einer weit niedrigeren Temperatur geschieht dies, wenn die Legirung in einem Strome trocknen Wasserstoffgases geglüht wird. Das, was die Legirung am Gewichte verliert, ist Arsen, und was zurückbleibt, Antimon. Hierbei ist zu beachten, dass bei zu starker Hitze eine Verflüchtigung von Antimon nicht vermieden werden kann.

Wenn beide Körper in Auflösung vorhanden sind, werden sie aus

Digitized by Google

derselben durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, gewogen, durch Königswasser oxydirt und der Schwefel durch Fällung der entstandenen Schwefelsäure mittelst Chlorbarium bestimmt. Eine andere Portion des getrockneten Schwefelniederschlags wird, wie die Legirung, in einem Strome Wasserstoffgas geglüht; es sublimirt in diesem Falle Schwefel, Arsensulfid, und es bleibt Antimon zurück, dessen Gewicht bestimmt wird.

Bei qualitativen Untersuchungen löst man den Schwefelniederschlag in Kalilauge auf, setzt der kochenden Flüssigkeit so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis ein Tropfen davon durch Essigsäure nicht mehr gelb gefällt wird; man filtrirt das Schwefelsilber von dem Niederschlage ab, und versetzt die kalte Auflösung mit Salmiak, wodurch die Oxydationsstufen des Antimons gefällt werden, während die des Arsens in dem frei gewordenen Ammoniak aufgelöst bleiben. Man kann auch den Schwefelniederschlag durch Schmelzen mit Salpeter vollständig oxydiren und aus der geschmolzenen Masse, durch kohlensaure Ammoniaklösung, die arsensaure Verbindung ausziehen, oder wie in dem Artikel »Arsensäure, antimonige Säure« angeführt, verfahren (H. Rose). *J. L.*

Arsensilber (*Argent antimonial ferro-argentifère*) ist ein mehr oder weniger inniges Gemenge aus Antimonsilber mit gediegenem Arsen oder Arsenkies, und findet sich zu St. Andreasberg am Harze. *J. L.*

Arsensulfid. $As_2 S_3$. (Gelbes Schwefelarsen; Rauschgelb; Auripigment; Arseniges Sulfid (Berzelius); Operment.) Auf nassem Wege erhält man diese Verbindung am reinsten; sie bildet sich stets durch Zerlegung von Arsenchlorid oder von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff, in letzterem Falle bei Gegenwart einer starken Mineralsäure. Beim Zusammenbringen einer wässerigen Auflösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich ein Niederschlag bildet, so dass die nicht zersetzte arsenige Säure die Abscheidung von der Flüssigkeit zu verhindern scheint; bei Zusatz einer Mineralsäure, namentlich Salzsäure, scheidet sich aber das Arsensulfid sogleich oder beim gelinden Erwärmen ab. Der Niederschlag von Arsensulfid besitzt eine schöne citrongelbe Farbe, wird beim Erhitzen dunkler bis braunroth, schmilzt leicht und ist in höherer Temperatur leicht verdampfbar.

Er löst sich in Ammoniak und kaustischen Alkalien in der Kälte, in kohlensauren in der Wärme, so wie in kochender concentrirter Salzsäure unter Zersetzung auf. Alle oxydirenden Substanzen verwandeln dieses Sulfid, so wie alle anderen Schwefelverbindungen des Arsens, in höhere oder niedere Oxydationsstufen seiner Elemente. Saures schwefelsaures Kali, damit zusammengeschmolzen, löst es unter Aufbrausen auf, es entwickelt sich schweflige Säure und es bleibt arsenigsaures Kali, gemengt mit schwefelsaurem. Es verbindet sich mit anderen Schwefelmetallen zu Arsensulfidsalzen.

Leitet man seine Dämpfe über glühendes Eisen, Silber und andere Metalle, so entziehen ihm diese den Schwefel, und Arsen wird abgeschieden; sind die reducirenden Metalle im Ueberschuss zugegen, so verbindet sich das freiwerdende Arsen damit zu einem Arsenide.

J. L.

Digitized by Google

Arsensulfid, Verhalten zu alkalischen Metalloxyden. Arsensulfid löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak, und zwar unter Zersetzung, auf; die Veränderung, welche es hierbei erleidet, ist ganz dieselbe, welche das Antimonsulfür unter gleichen Umständen erfährt; das Arsen des Sulfids oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs des Alkali's zu arseniger Säure, während sein Schwefel mit dem Alkalimetall in Verbindung tritt. Letzteres vereinigt sich mit überschüssigem Arsensulfid zu einem Schwefelsalz; nie entsteht hierbei eine Oxydationsstufe des Schwefels.

5 At. Kali (5KO) z. B. zerlegen sich mit 1 At. Arsensulfid (As_2S_3) zu 1 At. arsenigsaurem Kali ($As_2O_3, 2KO$) und 3 At. Schwefelkalium (3KS); letzteres löst in der Kälte doppelt so viel Arsensulfid auf, als das neutrale Schwefelsalz enthält, demnach 3 Atome (As_2S_3).

Wenn diese Auflösung mit einer Säure versetzt wird, so werden die 3 Atome Schwefelkalium zerlegt in Kali, was sich mit der Säure verbindet, und in 3 At. Schwefelwasserstoff, welcher genau hinreicht, um die in der Flüssigkeit befindliche arsenige Säure (1 Atom) in Sulfid und Wasser zu reduciren, so dass also Arsensulfid, sowohl das mit dem Schwefelkalium verbundene, als das neu gebildete, niederfällt, ohne dass sich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Schmilzt man Arsensulfid mit kohlensaurem Kali und Natron zusammen, so ist die Zersetzung vollkommen dieselbe, wie bei Anwendung von Kalilauge; die geschmolzene Masse enthält also, neben arsenigsaurem Alkali, eine Verbindung von Arsensulfid mit alkalischem Schwefelmetall.

Aehnlich verhält sich Kalk und Baryt gegen Arsensulfid. Leitet man die Dämpfe von Arsensulfid über glühenden Kalk, so wird kein arseuigsaures Salz, sondern arsensaurer Kalk unter Abscheidung von Arsen gebildet. Der Rückstand enthält Arsensulfid in Verbindung mit Schwefelcalcium.

Wenn über ein Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Alkali (schwarzer Fluss) oder Kohle mit Kalk bei Rothglühhitze die Dämpfe von Arsensulfid geleitet werden, so bleibt in der erkalteten Masse keine Oxydationsstufe des Arsens zurück; es ist in diesem Falle die Kohle, die sich mit dem Sauerstoff des Alkali's vereinigt, und das freiwerdende Alkalimetall zerlegt einen Theil des Arsensulfids, indem es ihm allen Schwefel entzieht, wodurch auf der andern Seite alles Arsen frei wird, was ohne die Kohle sich oxydirt haben würde; $^3/_4$ des Arsensulfids bleibt mit der gebildeten Schwefelbase in Verbindung, und $^1/_4$ Arsen erhält man als Sublimat. Ganz auf dieselbe Weise verhalten sich diese Gemenge, wenn sie in einem Strome Wasserstoffgas geglüht werden.

Kocht man Arsensulfid mit einem löslichen kohlensauren Alkali, so erhält man nach dem Filtriren der concentrirten Lösung eine wasserklare Flüssigkeit, die nach einiger Zeit eine Menge eines kermesbraunen Pulvers absetzt. Dieses Pulver ist eine Verbindung von Arsensulfür mit Schwefelkalium, und in der Auflösung bleibt Arsenpersulfidkalium. Das Arsensulfid wird also unter diesen Umständen gerade so zersetzt, wie bei Behandlung seiner neutralen löslichen Verbindungen mit Wasser (s. Arsensulfidsalze).

Erhitzt man eine Auflösung von Arsensulfid in Kalilauge mit Silber-,

Digitized by Google

Blei- und anderen Metalloxyden, so werden diese Metalle in Schwefelmetalle verwandelt, während alles Arsen des Arsensulfids als Arsen- oder arsenige Säure in der Auflösung bleibt. Dasselbe findet Statt, wenn der kochenden alkalischen Auflösung des Arsensulfids Bleisalze, Silber- und andere Metallsalze zugesetzt werden mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt. *J. L.*

Arsensulfidsalze (*Sulfarseniata* Berzelius). Mit diesem Namen bezeichnet man die Verbindungen des Arsensulfids mit Schwefelbasen. Diese Klasse von Salzen ist zuerst von Berzelius entdeckt und untersucht worden.

Das Arsensulfid vereinigt sich mit anderen Schwefelbasen in mannichfaltigen Verhältnissen; in den gewöhnlichsten Verbindungsstufen verhält sich der Schwefel der Schwefelbasis zu dem des Arsensulfids, wie 1, 2, 3 : 3. Die Verbindungen, worin sich der Schwefel der Basis zu dem der Säure wie 2 : 3 verhält, werden als neutrale Salze angesehen.

Die neutralen Verbindungen des Arsensulfids mit Schwefelkalium (Kaliumsulfid) und Schwefelnatrium erhält man durch Glühen der entsprechenden Arsenpersulfidsalze. Wird z. B. neutrales Arsenpersulfidkalium ($As_2S_5, 2KS$) geschmolzen, so verliert es 2 Atome Schwefel und es bleibt neutrales Arsensulfidkalium. Löst man Arsensulfid auf in Wasserstoffsulfidkalium (H_2S, KS), so wird das Wasserstoffsulfid (Schwefelwasserstoff) ausgetrieben, und es entsteht saures Arsensulfidkalium (As_2S_3, KS). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Arsensulfid in Alkalihydraten aufgelöst oder mit kohlensauren Alkalien geschmolzen wird; in letzterem Falle ist die Verbindung gemengt mit arsenigsauren Salzen.

Die neutralen Arsensulfid-Alkalimetalle werden durch Wasser zersetzt; vollständiger geschieht dies beim Abdampfen. 3 At. Arsensulfid ($As_6S_9 = 3\,As_2S_3$) zerlegen sich in 2 At. Arsensulfür (As_4S_4) und 1 At. Arsenpersulfid (As_2S_5). Das Arsensulfür schlägt sich nieder in Verbindung mit 1 At. Schwefelbasis als kermesbraunes Pulver, während ein basisches Arsenpersulfidsalz gelöst bleibt.

Die löslichen Verbindungen der arsenigen Säure geben mit Ammoniak neutralisirt, wenn sie Ueberschuss von Säure enthalten und mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle in Ueberschuss versetzt und digerirt, eine Flüssigkeit, welche freies Alkali und ein Arsensulfidsalz enthält. Auf dieselbe Weise verhalten sich alle unlöslichen Salze der arsenigen Säure. Aus 1 At. arseniger Säure und 4 At. der niedrigsten Schwefelungsstufe des Kaliums entsteht 1 At. saures Arsensulfidkalium und 3 At. Kali ($As_2O_3 + 4KS = As_2S_3, KS + 3KO$). Wird eine höhere Schwefelungsstufe des Alkalimetalls genommen, so bleibt in der Auflösung die höhere Schwefelungsstufe des Arsens. Bei Anwendung von Wasserstoffsulfid Alkalimetallen bleibt in der Auflösung kein freies Alkali. 1 At. $As_2O_3 + 3\,(KS, H_2S)$ giebt $As_2S_3, 3KS + 3H_2O$. *J. L.*

Arsensulfür. As_2S_2 (Rothes Schwefelarsen; Realgar; Sandarach; Rubinschwefel.) Die niedrigste Schwefelungsstufe des Arsens; sie findet sich in der Natur. Kann durch Zusammenschmelzen von Arsensulfid, oder von Schwefel mit Arsen, oder von Schwefel mit überschüssiger arseniger Säure dargestellt werden. Die reinen Materialien ist das geschmolzene Product rubinroth und durchsichtig, das im Handel vorkommende ist braunroth und undurchsichtig:

Digitized by Google

es wird auf Hüttenwerken im Grofsen durch Destillation des Arsenkieses (Eisenarsenids) mit Schwefelkies (Eisenpersulfid) erhalten. Mit Schwefel schmilzt es in jedem Verhältniss zusammen; bei Destillation geht ein schwefelreicheres Product zuerst über, zu Ende derselben erhält man diese Verbindung immer rein. Gepulvert ist es gelb, in der Wärme dunkler werdend. Verbrennt an der Luft, indem sich schweflige und arsenige Säure bildet; mit Salpetersäure erhitzt, entsteht Arsensäure unter Abscheidung des Schwefels, concentrirte Schwefelsäure bildet damit schweflige und arsenige Säure. Verbindet sich mit anderen Schwefelmetallen zu eigenen, in Wasser meistens schwerlöslichen Schwefelsalzen; in diesen Verbindungen verhält sich gewöhnlich der Schwefelgehalt der Schwefelbase zu dem des Arsensulfürs wie 1 : 2.

Digerirt man feingepulvertes Arsensulfür mit kaustischer Kalilauge, so bleibt ein braunes Pulver, welches auf 12 At. Arsen 1 At. Schwefel enthält = $As_{12} S$ Ein Gemenge dieses Arsensulfürs mit Salpeter brennt angezündet fort mit blendendweifser Flamme (s. Weifsfeuer, indianisches). *J. L.*

Arsenwasserstoff. $As_2 H_6$ und $As_2 H_4$. Arsen bildet mit Wasserstoff zwei Verbindungen, von denen die eine gasförmig, die andere fest und pulverförmig ist.

Gasförmiger Arsenwasserstoff. Man erhält diese Verbindung rein, wenn Zinkarsenür (Arsenzink) in Schwefelsäure aufgelöst wird, die mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt ist; es kann über ausgekochtem Wasser aufgefangen werden. Das Gas ist brennbar, leicht entzündlich, besitzt einen höchst unangenehmen eigenthümlichen Geruch, und wird bei starkem Druck und niederer Temperatur (bei — 40°) tropfbarflüssig; es ist, eingeathmet, in hohem Grade giftig; sein specif. Gewicht ist 2,695 (Dumas).

Leitet man das Gas durch eine nicht zu weite Glasröhre, welche an irgend einer Stelle zum schwachen Glühen erhitzt wird, wozu die Flamme einer Weingeistlampe hinreicht, so zerlegt sich das Gas in Wasserstoffgas und in Arsen, welches sich aufserhalb des glühenden Theils als schwarzer, metallisch glänzender Ring absetzt. Die Zersetzung ist vollkommen; 2 Vol. Arsenwasserstoffgas geben hierbei 3 Vol. Wasserstoffgas. Die gelbliche Flamme des gewöhnlichen Wasserstoffgases wird bei der geringsten Einmischung von Arsenwasserstoff bläulich.

Leitet man die Flamme von brennendem Arsenwasserstoff auf einen glatten kalten Körper, eine Porcellan-, Glasfläche etc., so verbrennt der Wasserstoff und das Arsen setzt sich auf den Gegenstand ab und überzieht die Oberfläche desselben mit einem dicken, schwarz metallisch glänzenden Anflug, welcher in Salpetersäure und Schwefelammonium leicht löslich ist.

Dasselbe findet Statt bei gewöhnlichem Wasserstoffgase, wenn ihm auch nur eine Spur Arsenwasserstoff beigemischt ist.

Alles Wasserstoffgas ist gemischt mit mehr oder weniger Arsenwasserstoffgas, wenn es sich aus einer Flüssigkeit entwickelt, welche die kleinsten Mengen arseniger Säure enthält. Wenn also arsenhaltiges Zinn oder Zink in reiner Salzsäure gelöst und das sich entwickelnde Gas durch eine an einer Stelle glühende Glasröhre, oder die Flamme des brennenden Gases auf eine kalte Porcellanfläche geleitet wird, so giebt der schwarz metallische Anflug sogleich die Beimischung von Ar-

Digitized by Google

sen zu erkennen. Dasselbe findet Statt, wenn arsenhaltige Salzsäure mit reinem Zink zusammengebracht wird. Bei Prüfungen dieser Art, wo Eisen oder Zinn oder andere Metalle zur Entwicklung des Wasserstoffgases angewandt werden, muss das Gas vorher durch eine 12 Zoll lange, mit lockerer Baumwolle angefüllte Glasröhre geleitet werden, um die durch die Heftigkeit der Gasentwicklung mit fortgerissenen Tröpfchen der Flüssigkeit zurückzuhalten; im entgegengesetzten Falle erhält man stets schwarze Anflüge von metallischem Eisen, Zinn etc., die an ihrem Verhalten zu Salpetersäure und Schwefelammonium übrigens leicht erkannt werden können.

Körper, die zum Wasserstoff gröfsere Verwandtschaft haben, zerlegen das Arsenwasserstoff augenblicklich, indem sie sich mit dem Wasserstoff verbinden, wobei Arsen abgeschieden wird. Bei Ueberschuss des zersetzenden Körpers verbindet sich dieser mit dem freigewordenen Arsen. Auf diese Weise verhalten sich Chlor, Jod und Brom, ferner Phosphor und Schwefel; die letzteren, wenn sie zum Schmelzen erhitzt werden. Salpetersäure, Schwefelsäure, lufthaltendes Wasser etc. zerlegen das Gas durch Oxydation des Wasserstoffs.

Viele Chloride in wässeriger Auflösung verhalten sich gegen Arsenwasserstoff, wie Chlor für sich allein. Aus Quecksilberchloridlösung (Sublimat) fällt das Gas Chlorür oder ein Gemenge von Metall und Arsen; die kleinste Spur davon bringt einen Niederschlag hervor, der im ersteren Falle weifs, im anderen braun oder schwarz ist. Auch dieses Mittel wird benutzt, um in Gasen Einmischungen von Arsenwasserstoffgas zu entdecken.

Aus den Salzen der sogenannten edlen Metalle fällt das Arsenwasserstoff das Metall regulinisch, indem sich der Sauerstoff der Oxyde mit seinen Bestandtheilen verbindet. Manganoxydul-, Zinnoxydul- und Eisenoxydulsalze werden davon kaum verändert; aus den meisten übrigen Metallsalzen schlägt der Arsenwasserstoff Arsenide dieser Metalle nieder, indem sein Wasserstoff das Oxyd zu Metall reducirt, welches mit dem Arsen in Verbindung tritt.

Kupferoxydauflösungen absorbiren das Gas unter Zersetzung vollkommen; dieses Mittel dient, um seine Reinheit, d. h. Einmischungen fremder Gase, die nicht davon absorbirt werden, zu entdecken.

Wasser löst $^1/_5$ seines Volums Arsenwasserstoff; es ist in Aether und Weingeist wenig, in Terpentinöl und fetten Oelen in gröfserer Menge löslich

Arsenwasserstoff, fester (Wasserstoffarsenik). $As_2 H_4$. Bei der Auflösung von Kalium- und Natrium-Arsenür in Wasser erhielten Gay-Lussac und Thénard weniger Wasserstoffgas, als das Kalium für sich entwickelt haben würde; es schied sich dabei ein braunes Pulver ab, was diesen Wasserstoff enthielt. Dies ist bis jetzt der einzige Weg, diese Verbindung darzustellen. Durch Glühen wird er zersetzt in Wasserstoff und Arsen. *J. L.*

Arthanitin (besser Cyclamin). Ein Stoff in den Wurzeln von *Cyclamen europaeum* (die früher den officinellen Namen *Rad. Arthanitae* führten) und in geringer Menge auch in denen von *Primula veris*, *Anagallis arvensis* und *Limosella aquatica*, von Saladin aufgefunden (*Journ. de chim. méd., T. VI., p.* 417), später auch von Buchner jun. und Herberger (Buchn. Rep., Bd. 37. S. 36.) dargestellt. Nach Letz-

Digitized by Google

teren erhält man es, wenn man die frischen Wurzeln vom Cyclamen mit kaltem Weingeist auszieht, den Auszug in gelinder Wärme abdampft, den Rückstand erst mit Aether (zur Fortschaffung von Wachs) und dann mit kaltem Wasser (zur Befreiung von einem bittern Extractivstoff) wäscht, hierauf in warmem Alkohol löst, die Lösung mit gereinigter Thierkohle schüttelt und bei sehr gelinder Wärme abdunsten lässt. Was anschiefst ist Arthanitin.

So dargestellt, bildet es zarte weifse Nadeln, die geruchlos sind, äufserst scharf und brennend (nicht bitter) schmecken, äufserlich auf die Haut nicht wirken, innerlich in der Dosis von einigen Granen aber Brechen und Stuhlausleerungen erregen. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist nicht sublimirbar, sondern zersetzt sich in der Hitze. Unlöslich in Aether und in fetten und ätherischen Oelen, leicht löslich dagegen in Alkohol. Vom kalten Wasser erfordert es 500 Th. zur Lösung; Säuren begünstigen diese Lösung, ohne es zu sättigen. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt und färbt es, kalt oder wenigstens in gelinder Wärme, sehr lebhaft violettroth, in gröfserer Hitze es verkohlend. Durch Sieden seiner Lösungen in Wasser oder Alkohol verliert es seine Schärfe und seine Leichtlöslichkeit in Alkohol. Diese Zersetzbarkeit ist Ursache der geringen Wirksamkeit und des milden Geschmacks der trocknen Wurzeln vom Cyclamen. *P.*

Asa dulcis s. Benzoë.

Asa foetida. (*Gummi Asae foetidae*, Stinkender Asand, Teufelsdreck). Aus der querdurchgeschnittenen Wurzel der in Persien in den Provinzen Chorassan und Laer wachsenden *Ferula Asa foetida L.* (*Umbelliferae*) fliefst ein Milchsaft aus, welcher eingetrocknet die Asa foetida der Officinen giebt. Die beste Sorte besteht aus einem Aggregate von weifsen, an der Luft röthlich werdenden Körnern (*Asa foetida in granis*) die schlechtere aus einer braunrothen mit Unreinigkeiten vermengten Masse (*Asa foetida in massis*) von durchdringendem Knoblauchgeruche und scharfem bittern Knoblauchgeschmacke. Brandes fand in 100 Theilen: Aetherisches Oel 4,6 (von welchem der Geruch abhängig ist und welches nach Zeise Schwefel enthält), Harz 48,8 (bis auf 1,6 in Aether löslich) Gummi mit Spuren von äpfelsauren, essigsauren, schwefelsauren und phosphorsauren Kali- und Kalksalzen 19,4; Bassorin 6,4, schwefelsaures Kali 6,2, äpfelsauren Kalk 0,4, kohlensauren Kalk 3,5, Eisenoxyd und Thonerde 0,4, Sand und Unreinigkeiten 4,6, Wasser 6. Spuren von Phosphor. *O.*

Asand, stinkender, s. Asa foetida.

Asarin (Asar; Haselwurzkampher). Einer der eigenthümlichen Stoffe in den Wurzeln von *Asarum europaeum;* zuerst von Görz untersucht (Pfaff, Syst. d. *Mat. med.*, Bd. III. S. 229.), dann von Lassaigne und Feneulle (N. Trommsd. Journ., Bd. V. St. 2. S. 72.), hierauf von Graeger (*Dissert. inaug. de asaro europ., Goett.* 1830.) und zuletzt von Blanchet und Sell (Ann. d. Pharm., Bd. VI. S. 297.). — Man gewinnt das Asarin, wenn man die trockne Wurzel mit 8 Th. Wasser der Destillation unterwirft und 3 Th. überzieht; es findet sich dabei kristallisirt theils am Retortenhalse, theils in dem milchigen Destillat am Boden desselben, während obenauf Tropfen von Asarumöl schwim-

Digitized by Google

men, die sich nach und nach in Asarin zu verwandeln scheinen. Abfiltrirt und, zur Befreiung vom Oel, gelinde erwärmt, bedarf es dann zu seiner Reinigung nur noch einer Umkristallisirung mittelst Alkohol.

Das Asarin kristallisirt in farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen, perlmutterglänzenden Tafeln, riecht und schmeckt aromatisch kampherartig und hat das specif. Gewicht 0,95. Es lässt sich in der warmen Hand wie Wachs kneten, schmilzt, nach Blanchet und Sell, bei 40° C, dann erst wieder bei 27° C. erstarrend. Bei 280° C. fängt es zu sieden an, allein bald steigt die Temperatur auf 300° C., und dann zersetzt es sich; beim Erkalten erstarrt es erst bei 23°. An der Luft erhitzt, verfliegt es ohne Rückstand, unter Verbreitung stark zum Husten reizender Dämpfe, ist indess (nach B. und S.) nicht sublimirbar. Wasser löst es wenig, nimmt aber seinen Geschmak an. In Alkohol löst es sich leicht, und wird daraus durch Wasser in Würfeln und sechsseitigen Säulen gefällt. Salpetersäure löst es langsam und ruhig, unter Bildung von Oxalsäure. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit ihm eine braunrothe Lösung, aus der Wasser ein braunes Harz niederschlägt; die verdünnte Lösung enthält etwas Gerbestoff und wird beim Erhitzen weder blau noch grün, sondern braunschwarz.

Nochmals umkristallisirt und durch Schmelzen vom anhängenden Weingeiste befreit, giebt es, nach Blanchet und Sell, folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	Atome
Kohlenstoff	69,613	69,48	8
Wasserstoff	7,743	7,78	11
Sauerstoff	22,643	22,73	2
	99,999	99,99	

Aus dem Vergleiche dieses Resultats mit dem für das Asarumöl (s. dieses) gefundenen Resultate schliefsen die genannten Chemiker, dass das Asarin ein Hydrat des Asarumöls sey.

Aufserdem enthält die Haselwurz noch einen Bitterstoff, der auch wohl Asarin genannt worden ist. Diesen gewinnt man, wenn man das wässerige Decoct der Wurzeln durch Bleizucker fällt, nach Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff filtrirt, zur Syrupdicke abdampft, mit Alkohol behandelt, filtrirt und abdampft. Der so erhaltene, noch mit essigsaurem Kali verunreinigte, Bitterstoff ist gelbbraun, widrig bitter und ekelerregend, in Wasser und Alkohol gleich auflöslich, fällbar durch Bleiessig und Galläpfelaufguss, nicht aber durch Bleizucker. Dieser Stoff, den Lassaigne und Feneulle dem Cytisin ähnlich erachten, das vorhin beschriebene Asarin (nebst Asarit) und ätherisches Oel bilden die Hauptbestandtheile der Wurzel von *Asarum europaeum*. *P.*

Asarit. Eine zweite von Gräger in der Haselwurzel aufgefundene Substanz, deren Eigenthümlichkeit indess von ihm selbst später wieder bezweifelt worden. Wirklich unterscheidet sich das Asarit vom Asarin nur dadurch, dass es 1) in kleinen seidenartigen Nadeln anschiefst, 2) erst bei 70° C. schmilzt (nach Gräger), 3) sich in Salpetersäure mit Aufbrausen löst (Kleesäure bildend), und 4) mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, eine braune Lösung giebt, die bei Verdünnung kein Asarit fallen lässt, nach und nach blau wird und, mehr verdünnt, eine violette und weinrothe Farbe annimmt, unter Abscheidung von Humussäure. Sonst hat das Asarit alle Eigenschaften des Asarins

Digitized by Google

und scheidet sich auch wie letzteres aus dem Oele ab, das auf dem über Asarumwurzeln abgezogenem Wasser schwimmt. Blanchet und Sell vermuthen indess, das Asarit sey das Stearopten des Asarumöls (Ann. d. Pharm., Bd. VI. S. 300.). *P.*

Asarumöl. Das durch Destillation mit Wasser aus der trocknen Haselwurzel erhaltene ätherische Oel, nachdem es über Kalkhydrat rectificirt, einige Tage stehen gelassen (wobei es Kristalle von Asarin oder Asarit absetzt) und dann durch Chlorcalcium entwässert worden, ist gelblich, dickflüssig, leichter als Wasser, brennend scharf, dem Baldrian ähnlich riechend, wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, fettem und flüchtigem Oel. Blanchet und Sell (a. a. O.) fanden für die Zusammensetzung desselben:

	gefunden	berechnet	Atome
Kohlenstoff	75,41	79,65	8
Wasserstoff	9,76	7,32	9
Sauerstoff	14,83	13,02	1

Die Rechnung setzt voraus, dass das Oel 1 Atom Wasser weniger als das Asarin enthalte; ihre Abweichung von der Erfahrung rührt vermuthlich von einer Verunreinigung des Oels mit Asarin her.

Asbest. Die in der Mineralogie mit dem Namen Asbest bezeichneten Substanzen gehören, wie die chemische Untersuchung nachweist, gröfstentheils der Hornblende an, doch scheinen auch andere Mineralgattungen einen faserigen Zustand von der Art annehmen zu können, dass sie in diesem dem Asbest zugezählt wurden. Vor dem Löthrohr schmilzt der Asbest, theils sehr leicht, theils aber auch äufserst schwer. Der Asbest aus der Tarentaise, welchen von Bonsdorff, und der von Koruk in Grönland, welchen Lappe untersuchte, besitzen die Mischung der Hornblende. Jener ist identisch mit dem Tremolith, $\left.\begin{matrix}Ca\ O\\Fe\ O\end{matrix}\right\}$. $Si\ O_3$ + 3 Mg O . 2 $Si\ O_3$. Der grönländische ist ein Antophyllit mit 2 At. Talkerdesilikat, Fe O . $Si\ O_3$ + 2 (3 Mg O 2 $Si\ O_3$).

Der schillernde Asbest von Reichenstein hingegen ist nach v. Kobell ein eigenthümliches Fossil, welches durch die Formel 3 Mg O. 2 $Si\ O_3$ + Mg O . 3 $H_2\ O$ bezeichnet werden kann.

Das Bergholz von Sterzing ist gleichfalls anderer Natur als der gewöhnliche Asbest; Thaulow's Analyse zufolge lässt sich seine Zusammensetzung durch $Fe_2\ O_3$. 3 $Si\ O_3$ + 2 (Mg O. $Si\ O_3$) + Mg O. 5 $H_2\ O$, oder nach Berzelius durch 3 (Mg O. $Si\ O_3$ + $H_2\ O$) + $Fe_2\ O_3$. 2 $Si\ O_3$ + 2 $H_2\ O$ ausdrücken. *R.*

Asbolin. Ein Oel — gelb, sehr scharf, bitter, nicht flüchtig, leichter als Wasser, mit vieler Flamme brennend, ein ammoniakalisches Destillat liefernd, in Wasser etwas löslich, leicht löslich in Weingeist und daraus durch Wasser nicht fällbar, unlöslich in Terpentinöl und fetten Oelen, in Salpetersäure leicht und mit rothgelber Farbe löslich, beim Abdampfen künstliches Bitter und etwas Kleesäure gebend, in Wasser gelöst sich dunkelrothfärbend durch alle Alkalien und fällbar durch Bleizucker pommeranzenroth, durch Galläpfelaufguss, nach einiger Zeit auch durch Silberlösung, wobei Reduction eintritt. — Braconnot (*Annl de chim. et de phys., T. XXXI. p.* 46.) erhielt es, indem er Flatterrufs mit Wasser auskochte, die Lösung abdampfte, das Extract in Wasser löste, der Flüssigkeit etwas Salzsäure zusetzte, den

Digitized by Google

pechähnlichen Niederschlag mit etwas kaltem Wasser wusch, dann mit Wasser auskochte, dies Decoct vom Ungelösten abfiltrirte, auch von dem beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlage absonderte, darauf abdampfte, den Rückstand wieder auflöste, die Lösung filtrirte, abermals abdampfte, und so fort, bis beim Auflösen in siedendem Wasser und Erkalten kein Rückstand mehr blieb. Die Auflösung nun abgedampft, gab einen firnissartigen Rückstand, der mit Alkohol digerirt ward. Aus dem eingedämpften alkoholischen Auszug zog endlich Aether das Asbolin aus und liefs es nach dem Verdampfen zurück. Der Name dieser Substanz ist von ἄσβολη, Rufs, gebildet. *P.*

Aschblei, veralteter Ausdruck des Wismuths.

Asche hiefsen ehemals, wegen ihrer graulichen Farbe, die beim Schmelzen verschiedener leichtflüssiger Metalle an der Luft gebildeten, meist noch mit Metalltheilchen verunreinigten oxydirten Producte, so Bleiasche (Bleisuboxyd), Wismuthasche (Wismuthoxyd), Zinnasche (Gemenge von Zinnoxyd und metallischen Zinn), Kupferasche (Kupferoxyd). Der Name Asche ist wie die analogen Benennungen Erde, Kalk (Kalch), Ocker für Oxyd, gegenwärtig in der wissenschaftlichen Chemie nicht mehr üblich. *O.*

Aschenbad (*Balneum cinereum; bain des cendres*) nennt man die Unterlage, welche man Retorten und Kolben zum Behufe von Destillationen und Digestionen auf Kapellen giebt, wenn sie aus gesiebter Asche besteht. *O.*

Aschenzieher (Aschentrecker), ein veralteter Name des Turmalins, hergenommen von der von den Holländern zuerst bemerkten Eigenschaft, bei Erwärmung auf einer glühenden Torfkohle, vermöge erlangter Electricität die Asche anzuziehen und bald darauf abzustofsen. *O.*

Asche, Pflanzen-. Die Pflanzen enthalten im lebenden Zustande alkalische Basen in Verbindung mit vegetabilischen Säuren, welche je nach der Pflanzenspecies verschieden sind, sie enthalten ferner Metalloxyde, abgelagert in Rinde und Stamm, welche im löslichen Zustande von den Wurzeln aufgenommen wurden. Die ersteren sind eben so wie die Säuren, mit denen sie vermengt sind, für die Existenz der Pflanzen nöthig, das heifst, die Pflanze kann sich in einem Boden, wo sie fehlen, nicht entwickeln. Es scheint nach neueren Forschungen, dass die alkalischen Basen zu gleichen Wirkungswerthen sich in der Pflanze ersetzen können, so dass z. B., wenn Kali fehlt, die Wurzeln eine um so gröfsere Menge Bittererde oder Kalk aufnehmen, stets aber in dem Verhältniss, dass der Sauerstoff aller alkalischen Basen zusammengenommen, sich nie ändert, auf welchem Boden die Pflanze auch wachsen mag (Liebig). Beim Verbrennen der Pflanzen bleibt ein feuerbeständiger Rückstand, ein Gemenge von verschiedenen unorganischen Substanzen, welche die Pflanzen aus dem Boden aufgenommen haben. Dieser Rückstand wird die Asche der Pflanzen genannt. Seine Farbe ist gewöhnlich grau weifs, seine Menge beträgt ohngefähr 1 — 5 Procente. Die Zusammensetzung der Asche ist verschieden nach der Pflanzenspecies, aus welcher sie gewonnen, und nach der Zusammensetzung des Bodens, auf welchem die Pflanze gewachsen war. Obgleich sich in manchen Aschen Verbindungen finden, welche in anderen ganz fehlen, so ist doch die Verschiedenheit der Aschen vorzüglich in dem ungemein verschiedenen Gewichts-

Digitized by Google

verhältnisse begründet, in welchem die verschiedenen Bestandtheile vorkommen. In der Asche fast aller Pflanzen werden angetroffen: Chlorkalium und Chlornatrium, kohlensaures, schwefelsaures, kieselsaures Kali und Natron; kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, kohlensaure Talkerde, Manganoxyd, Eisenoxyd, (phosphorsaures Eisenoxyd), Kieselsäure. Die Asche einiger Pflanzen enthält Jodnatrium, die Asche anderer enthält geringe Mengen von Thonerde oder von Kupferoxyd. Die Verbindungen, welche die Asche enthält, sind nicht durchgehends dieselben, welche in den Pflanzen enthalten waren; die hohe Temperatur beim Einäschern zerstört Verbindungen und erzeugt neue Verbindungen. Die kohlensauren Salze der Asche entstehen aus den pflanzensauren Salzen; aus dem Weinstein z. B. entsteht kohlensaures Kali; die kieselsauren Alkalien werden durch Einwirkung der kohlensauren Alkalien auf die Kieselsäure beim Einäschern gebildet; von dem Schwefel und dem Phosphor der Bestandtheile der Pflanzen, z. B. des Eiweifses ist ein Theil der schwefelsauren und phosphorsauren Salze abzuleiten. Die Asche der Pflanzen der Binnenländer enthält eine nur sehr geringe Menge von Natron, wenn nicht der Boden sehr reich an Natronverbindungen ist, Kalisalze sind überwiegend; die Strandpflanzen enthalten aber vorzüglich Natronsalze. Da die unorganischen Bestandtheile der Asche im aufgelösten Zustande aus dem Boden aufgenommen werden, so geben die saftreichsten Pflanzen oder Pflanzentheile in der Regel am meisten Asche. Kräuter geben mehr Asche als Sträucher; Sträucher mehr als Bäume; die Blätter und Aeste der Bäume geben mehr Asche als das Innere des Stammes. Die Asche der verschiedenen Theile einer Pflanze hat oft eine ganz verschiedene Zusammensetzung; so giebt das Weizenstroh eine Asche, welche reich an Kieselsäure ist, während die Asche der Weizenkörner fast nur aus phosphorsaurem Kalk besteht. Dies zeigt an, dass die Pflanzen die unorganischen Bestandtheile mit einer gewissen Auswahl assimiliren. Die wichtigsten Bestandtheile der Pflanzenasche sind die Kalisalze und das kohlensaure Natron. Behufs der Gewinnung dieser Salze werden die Pflanzen absichtlich eingeäschert. Siehe hierüber die Artikel Pottasche und Soda. *O.*

Asche, vulcanische. Ein Product der Vulkane, welches seinen Namen nur sehr uneigentlich führt. Es ist der pulverförmige oder staubartige Theil der bei vulkanischen Ausbrüchen emporgeschleuderten Massen, und von sehr verschiedenartiger Beschaffenheit und Zusammensetzung, sowohl bei einem und demselben Vulkane als bei mehren derselben. Zuweilen ist die sogenannte Asche dunkel oder schwarz von Farbe, und aus erdigen oder weichen Theilchen zusammengesetzt, zuweilen aber grau oder weifs und ziemlich leicht und frei. Bei dem Ausbruche des Vesuvs d. J. 79, welcher die Städte Herculanum und Pompeji begrub, war die Asche so fein und trocken, dass sie in die zerborstenen Risse drang und von verschütteten Personen die genauesten Abdrücke machte. Besonders diese staubartigen Massen sind es, welche den Namen vulkanische Asche führen (während man die gröfseren: vulkanischen Sand zu nennen pflegt), welche zu sehr bedeutenden Haufen aufsteigen und dann vom Winde weit fortgeführt werden, so z. B. beim Ausbruche des Aetna i. J. 1778 bis Malta, bei dem des Morne Garon auf St. Vincent i. J. 1814 bis Barbados, bei dem des Coseguina an der Bai von Conchagua in Guatimala i. J. 1835 bis Kingston auf Jamaica, 700 engl. Meilen davon entfernt. Die Zusammengesetztheit der vulkanischen Asche

Digitized by Google

ergiebt sich am deutlichsten durch eine mikroskopische Untersuchung; sie erweist sich dabei als bestehend aus Trümmern von Lava, Schlacken, Glimmer, Feldspath, Magneteisenstein, Augit, Bimstein u. drgl. Sie ist daher ein mechanisches Gemeng von aneinander abgeriebenen Mineralien und Gesteinarten, und eine chemische Analyse derselben hat nur allein aus geologischem Gesichtspunkte Interesse, um die Producte verschiedener Vulkane, oder verschiedener Ausbrüche eines und desselben Vulkans, oder endlich verschiedener Stellen eines und desselben Ausbruchs (am Vesuv hat man die Erfahrung gemacht, dass die Asche im Verlaufe eines Ausbruchs immer weifser wird, und die weifsliche Farbe ein Zeichen der baldigen Beendigung des Ausbruchs ist) mit einander zu vergleichen, und daraus Schlüsse zu ziehen über die Ursachen der vulkanischen Erscheinungen. — Beispielshalber mögen hier die Resultate einiger Analysen erwähnt werden. In der am 22. October 1822 vom Vesuv ausgeworfenen Asche fand Vauquelin: Kieselerde 28,1, Thonerde 8,0, Gyps 18, Schwefeleisen 20,88, Kalk 2,6, Kohle 1 nebst: schwefelsaurem Kupfer, schwefelsaurem Ammoniak, salzsauren Salzen, Schwefel, zusammen 41,42 (*Ann. de Min. et de phys. T.* 32 *p.* 120.) Die vom Krater des Soufrière auf Guadeloupe i. J. 1797 ausgeworfene Asche enthält nach Dufrénois, aufser 2 Procent Alaun, Kali, Gyps und 8,84 Procent Wasser, 32,61 durch Säuren angreifbare Theile (welche er für Labrador hält) und 56,23 durch Säuren nicht angreifbare Theile (für glasigen Feldspath gehalten). Die aus demselben Krater vom Ausbruche i. J. 1836 gab ihm: 50,88 in Säuren Unlösliches, 33,72 darin Lösliches, 6,93 Wasser, und 0,62 Schwefel, aufser 1,85 Verlust, (*Compt. rend.* 1837 *T.* 747). — In der Asche vom zuvor erwähnten Ausbruch des Coseguina fand Elie de Beaumont 90 Procent in Salzsäure unlöslicher und 10 Procent löslicher Theile; letztere bestanden aus 56 Kieselerde, 10 Thonerde, 17 Eisenoxyd, 14 Kalk und 7 Natron, hatten also beinahe die Zusammensetzung des Labradors (*Compt. rend.* 1837 *T.* 76).

P.

Asparagin, Asparamid, Althaein, Agédoit. — Formel des wasserfreien: $C_8\ N_4\ H_{16}\ O_6$; des krystallisirten: $C_8\ N_4\ H_{20}\ O_8 = C_8\ N_4\ H_{16}\ O_6 + 2$ aq.

Zusammensetzung: (J. L.)

			in 100 Thln.
	wasserfrei.		
8 At. Kohlenstoff	611,48	—	36,74
4 At. Stickstoff	354,08	—	21,27
16 At. Wasserstoff	99,83	—	5,94
6 At. Sauerstoff	600,00	—	36,05
	1665,39	—	100,00.
	wasserhaltig, krist.		
8 At. Kohlenstoff	611,48	—	32,35
4 At. Stickstoff	354,08	—	18,73
20 At. Wasserstoff	124,79	—	6.60
8 At. Sauerstoff	800,09	—	42,32
	1890,35	—	100,00.
	oder:		
1 At. wasserfr. Asparagin	1665,39	—	88,09
2 At. Wasser	224,96	—	11,91
	1890,35	—	100,00.

Digitized by Google

Von Vauquelin und Robiquet 1805 in den Sprossen von *Asparagus officinalis* entdeckt. Henry und Plisson fanden, dass das von Bacon aus den Eibischwurzeln dargestellte Althaein, ebenso wie die von Robiquet in der Süfsholzwurzel aufgefundene krystallisirbare Materie, welche er Agédoil nannte, mit dem Asparagin identisch seyen; findet sich ferner in den Wurzeln von *Symphytum officinale*, in allen Arten von Kartoffeln, und Biltz beobachtete es auch im Belladona-Extract.

Am einfachsten und in reichlichster Menge gewinnt man das Asparagin aus den Eibischwurzeln. Man macerirt zu diesem Zweck die zerschnittenen Wurzeln mit Kalkwasser oder einer sehr dünnen Kalkmilch bei gewöhnlicher Temperatur, seiht die Flüssigkeit klar ab, schlägt den aufgelösten Kalk mit kohlensaurem Ammoniak nieder und verdampft das Filtrat, zuletzt im Wasserbade, bis zur Consistenz eines dünnen Syrups. Nach 4—5 tägigem Stehen scheiden sich daraus körnige, kaum gelb gefärbte Krystalle von Asparagin ab, die durch Abwaschen mit kaltem Wasser und einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. — Boutron-Charlard und Pelouze ziehen die Eibischwurzeln zweimal mit der vierfachen Menge kalten Wassers aus und verdampfen zum Syrup. Vauquelin und Robiquet kochten den ausgepressten Saft der Spargelsprossen auf und verdampften das klare Filtrat.

Das Asparagin krystallisirt in wasserhellen, durchsichtigen geraden rhombischen oder sechsseitigen Prismen oder auch in rhombischen Octaedern, von 1,519 spec. Gew. bei + 14° C.; es ist geruchlos, schmeckt kühlend fade, schwach ekelerregend, knirscht zwischen den Zähnen und verändert sich nicht an der Luft. Bei 120° verliert es seinen Wassergehalt. Es ist in 58 Th. Wasser von 13° C. löslich, leichter aber in heifsem Wasser und in Weingeist; in Alkohol, Aether und Oelen ist es unlöslich. In höherer Temperatur zersetzt es sich und liefert ammoniakalische Producte; durch Säuren und Basen wird es in der Wärme in Asparaginsäure und Ammoniak zersetzt; diese Veränderung geht schon beim Sieden der wässerigen Auflösung unter einem hohen Druck (bei 150°) vor sich. Lässt man eine Auflösung von Asparagin, so wie man sie durch Ausziehen der Eibischwurzel mit kaltem Kalkwasser erhält, mit Hefe gähren, so findet man nach vollendeter Gährung an der Stelle des Asparagins in der Flüssigkeit asparaginsaures Ammoniak. In der Kälte wird das Asparagin von Alkalien nicht zersetzt; seine wässrige Auflösung wird durch Metalloxydsalze nicht gefällt. *W.*

Asparaginsäure, Aspartsäure, Asparamsäure, *Acidum asparagicum.* — Zweibasische Säure. Formel der wasserfreien: $C_8 N_2 H_{10} O_6$; der krystallisirten: $C_8 N_2 H_{14} O_8 = C_8 N_2 H_{10} O_6 + 2$ aq.

Zusammensetzung: (J. L.)

wasserfreie Säure.		in 100 Theile.
8 At. Kohlenstoff	611,48 —	42,16
2 At. Stickstoff	177,04 —	12,20
10 At. Wasserstoff	62,39 —	4,37
6 At. Sauerstoff.	600,00 —	41,27
	1450,91 —	100,00.

Digitized by Google

krystallisirte Säure.

8 At. Kohlenstoff	611,48 —	36,51
2 At. Stickstoff	177,04 —	10,51
14 At. Wasserstoff	87,35 —	5,21
8 At. Sauerstoff.	800,00 —	47,77
	1675,87 —	100,00.

oder:

1 At. wasserfreie Säure =	1450,91 —	86,57
2 At. Wasser.	224,96 —	13,43
	1675,87 —	100,00.

Zersetzungsproduct des Asparagins durch Alkalien, Säuren und höhere Temperatur. Am einfachsten bereitet man sich die Asparaginsäure durch Kochen von Asparagin mit kaustischer Kalilauge, bis man nicht die mindeste Entwickelung von Ammoniak mehr bemerkt; man übersättigt alsdann die Flüssigkeit mit Salzsäure und verdampft zuletzt im Wasserbade die Flüssigkeit bis zur Trockne. Beim Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser bleibt die Asparaginsäure sehr weifs und vollkommen kalifrei zurück. Von Henry und Plisson dargestellt.

Pelouze und Boutron-Charlard kochen das Asparagin mit einem Ueberschuss von Barytwasser, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, fällen aus dem noch heifsen Filtrat den Baryt durch Schwefelsäure genau aus und filtriren wieder heifs, wo sich dann die Säure beim Erkalten in zarten weifsen, seidenglänzenden Krystallen absetzt. Oder man kocht, nach Henry und Plisson, das Asparagin mit Bleioxyd, entfernt dieses durch Schwefelwasserstoff, verdampft zur Trockne und zieht die Masse mit heifsem Alkohol aus. Die Säure scheidet sich dann in feinen Blättchen ab.

Die Asparaginsäure ist geruchlos, schmeckt schwach säuerlich, löst sich in 128 Th. Wasser von 8°,5, leichter in kochendem. In Weingeist ist sie weniger löslich als in Wasser, in wasserfreiem Alkohol ist sie unlöslich. Die wässrige Auflösung röthet Lackmus; bei der trockenen Destillation liefert sie ähnliche Produkte, wie das Asparagin; von concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Wärme zersetzt, Salpetersäure kann aber, ohne Veränderung, darüber abdestillirt werden.

Die Asparaginsäure entsteht aus dem Asparagin, indem sich von den Elementen des letzteren 1 Aequivalent Ammoniak trennt, nemlich:

Asparagin.		Ammoniak.		Asparaginsäure.
$C_8\ N_4\ H_{20}\ O_8$	—	$N_2\ H_6$	=	$C_8\ N_2\ H_{14}\ O_8$.

Es gehen demnach die 2 Atome Wasser, welche das Asparagin im krystallisirten Zustande enthält, mit in die Zusammensetzung der Säure über, oder mit andern Worten, die Elemente des Wassers nehmen an dieser Zersetzung keinen Antheil. *W.*

Asparaginsaure Salze, *Aspartates*. Die Asparaginsäure verliert ihren Wassergehalt noch nicht bei 120°; bei ihrer Verbindung mit Metalloxyden, mit Silberoxyd z. B., werden aber 2 At. Wasser der Säure durch 2 At. Oxyd ersetzt. Die bis jetzt dargestellten Salze sind meistens leicht in Wasser löslich, schwierig krystallisirbar. Das Silbersalz hat folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

		in 100 Th.
8 At. Kohlenstoff	611,48 —	14,05
2 At. Stickstoff	177,04 —	4,07
10 At. Wasserstoff.	62,39 —	1,42
6 At. Sauerstoff	600,00 —	13,79
2 At. Silberoxyd	2903,20 —	66,67
1 At. asparagins.Silberox. =	4354,11 —	100,00

W.

Asparamid, Asparaginamed. Von Pelouze und Boutron für das Asparagin deshalb angenommener Name, weil sie es, ihrer Analyse zufolge, zur Klasse der Amide rechneten. *W.*

Asparogolith, synonym mit Apatit.

Asphalt, (Erdpech, Judenpech.) Ein Erdharz, welches unter andern an den Ufern des todten Meeres und eines Sees auf der Insel Trinidad in grofsen Massen vorkommt, und diesen, aller Wahrscheinlichkeit nach, als Zersetzungsproduct von Steinkohlenlagern durch Quellen zugeführt wird. Es schmilzt bei etwa 100°, ist leicht entzündlich, verbrennt mit leuchtenden Flammen und dickem Rauch und hinterläst wenig Asche. Bei der trockenen Destillation giebt der Asphalt ein brenzliches Oel, wenig Ammoniak haltiges Wasser, brennbare Gase, und ein Drittel seines Gewichts an Kohle, welche beim Verbrennen einen Rückstand von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. s. w. läst. — Der Asphalt ist in Wasser ganz unauflöslich. Wasserfreier Alkohol zieht 5 proc. eines gelben Harzes aus, welches auch in Aether leicht löslich ist. Aus dem in Alkohol unauflöslichen Antheile nimmt Aether 70 proc. (vom Gewicht des Asphalts) eines Harzes auf, welches eine braune Auflösung bildet, im festen Zustande schwarz oder schwarzbraun, und in ätherischen Oelen so wie in Steinöl auflöslich ist. Der in Aether unlösliche Theil des Asphalts, welchen Boussingault Asphaltène genannt hat, wird leicht von Terpentin- und Steinöl, schwieriger von Lavendelöl gelöst. Diese Substanz ist glänzend schwarz, erweicht bei 300°, und fängt an zu schmelzen. Boussingault fand darin 75,5 Kohlenstoff; 9,3 Wasserstoff, und 14,8 Sauerstoff, der Formel C_{20} H_{32} O_3 entsprechend. Die relativen Mengen der näheren Bestandtheile scheinen indess veränderlich zu seyn. So besteht nach Boussingault der Asphalt von Coxitambo in Südamerika fast nur aus Asphaltene, welches schwer löslicher als das gewöhnliche ist.

Schwefel- und Salpetersäure wirken zersetzend auf den Asphalt, indem sie ihn zum Theil in sogenannten künstlichen Gerbstoff verwandeln. Kaustisches Kali löst einen beträchtlichen Theil des Asphalts mit schwarzer Farbe auf.

Von älteren Untersuchungen erwähnen wir die Klaproths über den Asphalt von Arlona in Albanien, so wie von Meyras über den von Bastennes.

Der dem Asphalt nahe verwandte Bergtheer besteht aus einem starren Asphalt ähnlichen Theil, und einem flüssigen, dem Steinöl nahe kommenden, welche durch Destillation mit Wasser getrennt werden können Auf diese Art untersuchte Boussingault den Bergtheer von Bechelbrenn, im Departement des Niederrheins, dessen flüchtigen Theil er Petrolène nennt. Derselbe ist blassgelb, von eigenthümlichen Geruch, 0,89 specif. Gew., er kocht bei 280°, brennt mit leuchtender Flamme, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether auf, und besteht

Digitized by Google

aus 88,5 Kohlenstoff, und 11,5 Wasserstoff, der Formel C_{10} H_{16} entsprechend. Boussingault betrachtet das Asphaltene als ein Oxyd des Petrolens, bestehend aus 2 At. des letzteren und 3 At. Sauerstoff.

Einen Bergtheer von Verden in Hannover hat Lampadius untersucht; derselbe hinterliefs bei der Destillation keinen asphaltartigen, sondern einen kohligen Rückstand.

Der Bergtheer dient bekanntlich zur Anfertigung des Erdharzbitums, Asphalt-Cäments, *Mastic bitumineux*, vermischt mit einem davon durchdrungenen Kalkstein.

Klaproth in dessen Beiträgen III. 513

Meyrac im J. de Physike XCIV. 128.

Boussingault in Ann. Chim. Phys. LXIV. 141, auch Ann. der Pharm. XXIII. 261.

Lampadius im J. f. pract. Chem. XVIII. 315. *R.*

Asphaltèn, Asphaltène. Formel: C_{20} H_{32} O_3.

Zusammensetzung (Boussingault).

		berech.	gefund.
20 At. Kohlenstoff . . .	1528,70 —	75,37 —	75,8
32 At. Wasserstoff . . .	198,67 —	9,84 —	9,9
3 At. Sauerstoff	300,00 —	14,79 —	14,8
	2028,37 —	100,00 —	100,0

Macht, nach Boussingault, die Hauptmasse des Asphalts aus, und findet sich überdies in den verschiedenen Arten von Bergtheer oder Erdharzen, gemengt mit einem flüchtigen Oel, dem Petrolèn von Boussingault, und einem gelben Harze. Der Asphalt von Coxitambo in Südamerika besteht fast nur aus Asphaltèn.

Man erhält das Asphaltèn rein, indem man die Materien, wovon es einen Bestandtheil ausmacht, mit wasserfreiem Alkohol auszieht, und den Rückstand mit Aether behandelt, welcher neben flüchtigem Oel, das meiste Asphaltèn auflöst. Erhitzt man den Rückstand der Aetherlösung längere Zeit in einem Oelbade auf 250°, so bleibt das Asphaltèn als schwarze, sehr glänzende Masse, von muschligem Bruche zurück, die schwerer als Wasser ist. Bei 300° wird es weich und elastisch; es verbrennt wie Harz, unter Zurücklassung von viel Kohle. Es ist unlöslich in Alkohol, löslich dagegen in Aether, fetten Oelen und Terpentin- und Steinöl. Der Bechelbrenner Bergtheer, aus welchem Boussingault das Asphaltèn darstellte, enthält nach ihm 14,6 pct. Asphaltèn und 85,4 Petrolèn. (Siehe Petrolen.) *R.*

Aspirator. Ein von Brunner angegebenes Instrument zur Hervorbringung eines Luftzugs. Man sieht es Taf. *V.* Fig. 11 abgebildet. A und B sind zwei cylindrische Trommeln von Blech, jede von etwa einem Kubikfufs Inhalt; sie sitzen an der sechs Zoll langen Eisenstange *a b*, in deren Mitte die Querstange *a c*, welche als Axe in den hölzernen Trägern *c f*, *d e* drehbar ist. Zwei in der Mitte mit Hähnen versehene Röhren *g h*, *i k* führen von einer Trommel zur andern. Der eine dieser Hähne ist ein gewöhnlicher, der andere hat eine Bohrung wie Fig. 12 zeigt; durch den ersten können beide Trommeln mit einander in Verbindung gesetzt werden, durch den letzteren jede derselben einzeln mit der äufsern Luft. Beide Trommeln haben an einem ihrer Bö-

Digitized by Google

den, nicht weit vom Rande, eine kurze Röhre *k*, die mittelst Kork verschlossen, oder mit andern Röhren verbunden werden kann. Die Röhren *k* haben eine entsprechende Stellung an beiden Trommeln, so dass beim Umdrehen des Instruments die eine an die Stelle der andern kommt. An der Trommel *A* ist, seiner ganzen Länge nach, ein oben und unten in sie ausgehendes Glasrohr angebracht. Endlich hat jede Trommel seitwärts einen Hülse *n*, um an den Träger gehakt werden zu können. — Der Gebrauch des Instruments ist nun folgender: Man schliefst beide Hähne ab, füllt die Trommel *A* mit Wasser und verbindet sie durch eine in *k* eingesetzte Röhre mit dem Gefäfs, aus welchem oder durch welches Luft gesaugt werden soll. Hierauf dreht man die Hähne so, dass *B* einerseits mit *A* und andererseits mit der äufseren Lage in Verbindung kommt. Dann wird, wie die Röhre *m l* sehen lässt, das Wasser aus *A* in *B* abfliefsen und dafür Luft aus dem Gefäfse durch *k* einströmen. Ist *A* leer geworden, so braucht man nur *k* zu verstöpseln, die Hähne abzuschliefsen, die Trommel B nach oben zu kehren, sie mit dem Gefäfse verbinden und die Hähne in zuvor angegebener Weise wieder zu öffnen. Die Anwendungen des Aspirators sind mannigfaltig. Er dient zum Trocknen einer Substanz in einem Strome heifser Luft, zum Abdampfen, zum Sublimiren u. s. w., ferner zur Bestimmung des Gehalts der atmosphärischen Luft an Sauerstoff, Kohlensäure und Wasser, indem man ein gemessenes Volum derselben über Körper hinwegleitet, die jene Bestandtheile zu absorbiren vermögen (Pogg. Ann. Bd. 3. 38. et 264). — In Ermangelung dieses Aspirators kann man sich auch mit gleichem Erfolg nur mit etwas geringerer Bequemlichkeit der schon auf Taf. II. Fig 2 u. 4 abgebildeten Vorrichtungen bedienen. *P.*

Atakamit. Ein nicht sehr verbreitetes Kupfererz; selten krystallisirt in Formen des zwei- und zweigliedrigen Systems. Vor dem Löthrohr schmilzt und reducirt es sich leicht. Es ist von Klaproth, Proust und Berthier untersucht worden. Des Letzteren Analyse zufolge ist es ein dreifach basisches Kupferchlorid, $Cu\,Cl_2 + 3\,Cu\,O + 6\,H_2\,O$. *R.*

Athanor s. **Acanor.**

Athmen, *Respiratio.* Alle Thiere, vom Menschen an bis zu den niedrigsten Klassen, bedürfen zur Unterhaltung des Lebens der Gegenwart von freiem Sauerstoffgase in dem Medium, worin sie leben. Dieses Sauerstoffgas wird durch besondere Organe in den Körper aufgenommen, in demselben zur Bildung von Kohlensäure verwendet, und als solche wieder durch dieselben Organe ausgeschieden. In dieser Aufnahme von Sauerstoffgas und Aussonderung von Kohlensäure besteht im Wesentlichen der Respirationsprocess oder das Athmen, welches aber bei den verschiedenen Thierklassen auf sehr verschiedene Weise stattfindet.

Athmen des Menschen und der Säugethiere überhaupt, der Vögel und der Amphibien. Die Organe, wodurch bei ihnen das Athmen geschieht, sind die Lungen. Bei den Menschen und den höheren Säugethieren bestehen sie aus einer dichten, netzförmigen Verwebung von höchst feinen Arterien, Venen und Luftzellchen. Diese letzteren communiciren mit den in die Lungen sich verbreitenden feinsten Verzweigungen der Luftröhre, die deren gemeinschaftlichen Stamm bildet und mit der Mundhöhle in Gemeinschaft steht. Die feinen Arterien und Venen aber gehen allmählig zu immer gröfseren Zweigen und Aesten zu-

Digitized by Google

sammen und endigen sich in einzelnen grofsen Stämmen im Herzen, welches zwischen den beiden Lungen liegt.

Das Herz, das bewegende Centralorgan des ganzen Blutgefäfssystems, ist hohl und durch eine Wand in zwei Kammern getheilt. Die Zusammenziehungen der linken Kammer, welche den Herzschlag, und in den Arterienstämmen den Puls ausmachen, sind die Ursache der Blutcirculation, d. h. der Bewegung des Blutes in den Adern. Durch die Venen wird der rechten Kammer das Blut zugeführt, durch die Arterien wird es aus der linken wieder in alle Organe des ganzen Körpers zurückgeführt. Das dunklere venöse Blut (s. Blut), vermischt mit dem bei der Verdauung aus der Nahrung erzeugten, neuen Material für die Blutbildung, nämlich mit dem Chylus des Ductus thoracicus und der Lymphe der lymphatischen Gefäfse, wird durch die beiden grofsen Stämme des ganzen Venensystemes, die beiden Hohladern, in die rechte Herzkammer ergossen. Aus dieser wird es durch die Stämme der sogenannten Lungenarterien in die Lungen getrieben, indem durch eine eigenthümliche ventil- oder klappenartige Vorrichtung sein Zurückfliefsen in das Herz verhindert wird. In den Lungen, in dem unendlich feinen Gefäfsnetz, gewissermafsen in eine ungeheure Oberfläche ausgebreitet, kommt nun das venöse Blut an den Wänden der Luftzellchen mit der eingeathmeten Luft in Berührung und absorbirt aus derselben ein gewisses Volumen Sauerstoffgas, gegen welches ein fast gleich grofses Volumen Kohlensäuregas ausgewechselt und mit der unabsorbirten Luft, nebst einer bedeutenden Menge von Wassergas, ausgeathmet wird. Das so mit der eingeathmeten Luft in Berührung gewesene Blut kehrt dann aus dem feinem Gefäfsnetz durch die Stämme der sogenannten Lungenvenen, in hochrothes oder arterielles Blut verwandelt, in die linke Herzkammer zurück. Aus dieser wird es in den grofsen Hauptpulsaderstamm, die Aorta, und von da bis in die feinsten Verzweigungen des Arteriensystems des ganzen Körpers getrieben. In diesen, mit bloſsem Auge nicht mehr wahrnehmbaren, feinsten Gefäfs-Verwebungen gehen die Arterien in die auf gleiche Weise als feinstes Gefäfsnetz beginnenden Venen über, die dann überall neben den Arterien verlaufen.

Die einzige bekannte und sichtbare Veränderung, welche das Blut nach diesem Durchgang durch die Lungen erlitten hat, besteht darin, dass es seine dunkelrothe Farbe, die es als Venenblut hatte, in eine hochrothe umgeändert hat. Aber welche Veränderung in der Zusammensetzung hiermit verbunden ist, ist bis jetzt ganz unbekannt. Ein Theil dieser Veränderung muss sich nothwendig auf den färbenden Gemengtheil des Blutes, nämlich auf die Blutkörperchen, beziehen, wiewohl die frühere Vorstellung, als sei sie durch einen veränderten Verbindungszustand des Eisens im Hämatin der letzteren bedingt, gewiss nicht richtig ist. Diese Veränderung geht vor sich, ohne dass das Blut mit der eingeathmeten Luft in unmittelbare Berührung kommt, denn die Lungenzellchen communiciren nur mit den Enden der Luftröhrenzweige. Aber die Wände dieser Zellchen oder Bläschen bestehen aus unendlich feinen Membranen, die mit Wasser durchdrungen und erweicht sind, und durch dieses Wasser geschieht die Aufnahme des Sauerstoffgases aus der Luft und seine Ueberführung auf das Blut in den an den Wänden der Lungenzellchen ausgebreiteten Capillargefäfsen. Diese Durchdringung kann auf eine, im Vergleich mit dem Verhältniss in den Lungen ganz grobe Weise nachgemacht und beobachtet werden. Schliefst man in einem Beutel von feuchtem Goldschlägerhäutchen venöses Blut ein und hängt es in Sauerstoffgas auf,

Digitized by Google

so sieht man, wie sich das Blut da, wo es mit der Membran in Berührung ist, bald zu röthen anfängt.

Es ist schon angedeutet worden, auf welche Weise nach dem Ausathmen die Luft verändert ist. Man findet einen Theil ihres Sauerstoffgases verschwunden, an dessen Stelle sie nun ein fast gleich grofses Volumen Kohlensäuregas enthält. Aufserdem ist sie ganz mit Wassergas gesättigt. Die Angaben in Betreff der Menge der ausgeathmeten Kohlensäure sind abweichend. H. Davy fand in der ausgeathmeten Luft 3,95 bis 4,5 Procent Kohlensäuregas, Allen und Pepys fanden 8 bis 8,5, Menziès 5, Prout bei sich selbst 3,3 bis 4,1, und bei einem Andern 4,6. Die Zahlen von Prout verdienen wohl das gröfste Vertrauen und können als allgemeine Durchschnittsgröfse betrachtet werden. Derselbe fand übrigens, dass die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure etwas variirt bei Tag und Nacht, bei verschiedenem Körper- und Gemüthszustande, bei Bewegung oder Ruhe, bei verschiedener Nahrung, bei verschiedenem Luftdruck. Da auch durch die Haut Kohlensäure ausgedunstet wird, so ist es wahrscheinlich, dafs auch der ungleiche Zustand der Hautthätigkeit auf die Menge der durch die Lungen ausgesonderten Kohlensäure influiren werde.

Die Quantität von Luft, die jedesmal ein- und ausgeathmet wird, muss natürlicherweise bei verschiedenen Individuen verschieden seyn, sie muss nach der Gröfse der Lungen, der Körpergröfse überhaupt, dem Gesundheitszustande und nach ungleich tiefem Ein- und Ausathmen aufserordentlich variiren. Daher sind auch alle Angaben über die Quantität von Kohlensäure, die in einer gegebenen Zeit ausgeathmet wird, unsicher und nur als Approximationsgröfsen zu betrachten.

Man glaubte anfangs zu finden, dass beim Athmen dem Volumen nach genau eben so viel Sauerstoffgas verschwinde, als Kohlensäuregas ausgeathmet wird, und dass der Stickgasgehalt der Luft unverändert bleibe. Allein genauere Untersuchungen, sowohl von Allen und Pepys, als auch später von Dulong und von Despretz, haben dargethan, dass das Volumen des ausgeathmeten Kohlensäuregases constant etwas kleiner ist, als das des verschwundenen Sauerstoffgases, dass also eine gewisse Menge dieses letztern noch auf eine andere Weise als zur Bildung von Kohlensäure verwendet zu werden scheint, wenn anders nicht diese mangelnde Menge in der Kohlensäure zu suchen ist, die man durch die Haut ausgesondert findet. Bei pflanzenfressenden Thieren betrug diese Sauerstoffmenge nach einer Mittelzahl $^1/_{10}$ von der Menge, die in Kohlensäure umgewandelt wird; bei den fleischfressenden dagegen betrug die geringste Menge $^1/_5$, und die höchste $^1/_2$ von der in Kohlensäure verwandelten Quantität Sauerstoffgas.

Dieselben Chemiker fanden ferner, dass die ausgeathmete Luft constant etwas Stickgas mehr enthält, als die eingeathmete, dass also aus dem Blute etwas Stickgas ausgedunstet wird. Sie fanden dies dadurch, dass sie Thiere in Atmosphären, die aus 3 bis 4 Theilen Wasserstoffgas und 1 Theil Sauerstoffgas zusammengesetzt waren, leben liefsen, wobei das Thier sein gleiches bis $1^1/_2$faches Volumen Stickgas ausathmete.

Man hatte früher die ganz grobe Vorstellung, dass das Venenblut, weil es dunkler ist, kohlenstoffreicher sei als das Arterienblut, und dass das Athmen in einem in den Lungen vor sich gehenden Oxydationsprocesse bestehe, wodurch das Blut, unter Bildung von Kohlensäure, decarbonisirt werde. Wiewohl wir auch jetzt noch nicht wissen, worin eigentlich der innere Vorgang bei der Umwandlung des dunklen Venenbluts in das hochrothe Arterienblut besteht, auf welche Weise die Bestandtheile des Bluts

Digitized by Google

verbraucht und beständig wieder neu gebildet werden, und aus welchem derselben diese grofse Masse von Kohlensäure, die beim Athmen weggeht, erzeugt wird, so hat sich doch jetzt als positive Thatsache herausgestellt, dass die Bildung der Kohlensäure nicht in den Lungen geschieht, sondern dass hier das Sauerstoffgas nur aufgenommen oder aufgelöst und als solches, im ungebundenen Zustand, weiter geführt, und dafür die in dem zurückkehrenden Blut schon fertig gebildete Kohlensäure durch die eingeathmete Luft nur ausgetrieben, gegen das aufgenommene Sauerstoffgas nur ausgewechselt wird. Das Sauerstoffgas wird dabei vom Blut offenbar nur auf dieselbe Weise und wahrscheinlich in derselben Quantität aufgelöst, wie bei derselben Temperatur vom Wasser, welches bekanntlich dieses Gas in gröfserem Verhältnisse als das Stickgas auflöst, so dass Wasser, welches sich mit atmosphärischer Luft gesättigt hat, die beiden Gase ungefähr in dem Verhältnisse von 70 : 30, statt von 79 : 21 enthält.

Diese Annahme, dass in den Lungen das Sauerstoffgas nur absorbirt und nicht gebunden, die Kohlensäure nur abgedunstet und nicht gebildet werde, setzt voraus, dass sowohl das Venen- als das Arterienblut überall im Körper sowohl Kohlensäure als Sauerstoffgas enthalte. Dies ist auch wirklich der Fall, wie zuletzt durch die Untersuchungen von Magnus auf ganz entscheidende Weise dargethan worden ist. Derselbe stellte seine Versuche mit frischgelassenem Blut von Menschen, Pferden und Kälbern an. Er fand, dass reines Wasserstoffgas oder Stickgas oder auch atmosphärische Luft durch Blut geleitet, aus demselben in beständig abnehmendem Verhältniss Kohlensäuregas austreiben, dass also hier, nach dem gewöhnlichen Verhalten, ein schon vorhandenes, in einer Flüssigkeit gelöstes Gas gegen ein anderes ausgewechselt oder durch dieses ausgetrieben wird*). Nach 24-stündigem Hindurchleiten hatte das Blut ungefähr $^1/_5$ von seinem Volumen Kohlensäuregas abgegeben, welche Menge gleich blieb, welches Gas auch zur Austreibung angewendet wurde. Es blieb nun noch übrig, die aus dieser Thatsache folgende Gegenwart von freiem Sauerstoffgas im Blute nachzuweisen. Die Austreibung der Gase durch Wärme ist bei dem Blut nicht anwendbar wegen seines Gerinnens, Schäumens und Aufquellens, abgesehen davon, dass durch die Einwirkung von Wärme die Bildung von noch nicht vorhandener Kohlensäure veranlasst werden könnte. Mit Anwendung eines dem Zweck vollkommen entsprechenden, sinnreichen Apparates, der eine Art von abgekürztem Barometer von grofsem Rauminhalt war, brachte Magnus bestimmte gröfsere Mengen von Blut in das Vacuum, wodurch es gelang, wenn auch nicht so vollständig, wie durch das Einleiten von Wasserstoffgas, seinen Luftgehalt zu entwickeln und sowohl der Qualität als Quantität nach zu bestimmen. Hierdurch ergab es sich, dass beide Blutarten nicht allein Kohlensäure, sondern auch Sauerstoffgas und Stickgas enthalten, aber in ungleichem Verhältniss. Dass auch das arterielle Blut freies Sauerstoffgas enthält, war also, wie man sieht, ein entscheidender Beweis für die Richtigkeit der obigen Ansicht. Es ergab sich aus diesen Versuchen ferner, dass das arterielle Blut mehr Sauerstoffgas im Verhältniss zur Kohlensäure enthält, als das venöse, denn der Sauerstoff in der aus dem venösen Blut erhaltenen Luft betrug höchstens nur $^1/_4$ von dem Volumen der gefundenen Kohlensäure, während er im arteriellen Blute wenigstens $^1/_3$ und fast die Hälfte derselben ausmachte. Beispielsweise wollen wir hier die Resultate von zweien jener Versuche anführen:

*) Siehe den Art. Absorption.

Digitized by Google

		Bestehend aus
100 Volumen Venenblut von einem alten, aber gesundem Pferd gaben . .	11,11 Luft	7,20 Kohlensäure, 1,47 Sauerstoff, 2,35 Stickgas.
100 Volumen Arterienblut von demselb. Pferd gaben	12,52 Luft	8,22 Kohlensäure, 3,15 Sauerstoff, 1,15 Stickgas.

Dieser gröfsere relative Gehalt an Kohlensäure im venösen Blut zeigt unwiderlegbar, dass die Kohlensäure erst während des Kreislaufs, und wahrscheinlich im Capillargefäfsnetz, erzeugt wird. Wahrscheinlich gehört auch ihre gröfsere Menge mit zu den Ursachen der dunkleren Farbe des Venenblutes. Denn es ist Thatsache, dass Blut durch Absorption von Kohlensäure dunkler, und durch Absorption von Sauerstoffgas heller wird. Mit dieser Präexistenz der Kohlensäure im Blute, stimmen die schon längst, namentlich von J. Müller, gemachten Beobachtungen überein, dass Frösche, welche lange in einer sauerstofffreien Atmosphäre ausdauern können, beim Athmen in reinem Wasserstoffgas oder Stickgas fast eben so viel Kohlensäure ausathmen, als in atmosphärischer Luft.

Die im Blute enthaltene Kohlensäure beträgt so viel, dass man von ihr die ganze, beim Athmen frei werdende Menge derselben, so weit man sie aus den darüber gemachten approximativen Bestimmungen kennt, herleiten kann. Nimmt man an, dass durch jeden Herzschlag 2 Unzen Blut gefördert werden, so gehen in einer Minute 10 Pfund Blut durch die Lungen. Nach H. Davy's Versuchen werden in der Minute ungefähr 13 Kubikzoll Kohlensäure ausgeathmet, die also in 10 Pfund Blut aufgelöst sein müssten. Nach den Versuchen von Magnus aber enthält das Blut wenigstens $^1/_5$ seines Volumens Kohlensäure, und da 1 Pfd. Blut ungefähr 25 Kubikzoll enthält, so würden in jedem Pfunde Blut wenigstens 5 Kubikzoll Kohlensäuregas enthalten seyn. Die in einer Minute durch die Lungen gehenden 10 Pfund Blut enthalten also, der Rechnung nach, 50 Kubikzoll Kohlensäure, wovon beim Athmen sehr gut die obige Menge abdunsten kann.

In einem vollkommen abgeschlossenen Raume von Luft kann ein Thier nur kurze Zeit leben; es stirbt, sobald eine gewisse Menge von Sauerstoffgas verzehrt ist. Die Thiere der niederen Klassen dauern noch am längsten in einer sauerstoffärmeren Luft aus, der Mensch unter allen Thieren wahrscheinlich am wenigsten lang, wie denn überhaupt das Athembedürfniss am gröfsten bei den Wirbelthieren, und unter diesen am gröfsten bei den warmblütigen ist. Der Tod erfolgt nicht allein durch den Mangel an Sauerstoff, sondern auch durch die narcotische Wirkung der ausgeathmeten Kohlensäure, so wie durch ihre Anhäufung im Blut. Aus demselben Grund wird das Athmen beschwerlich, entsteht ein Zustand von Beengung und Eingenommenheit des Kopfes in einem gewöhnlichen engen Raum, wenn darin eine gröfsere Anzahl von Individuen längere Zeit eingeschlossen athmet. Auch die in einer solchen Luft angesammelte grofse Menge von Wassergas, durch welches die nothwendige weitere Abdunstung von Wasser aus dem Blut, sowohl durch die Lungen, als durch die Haut, gehemmt ist, hat an dieser Wirkung Antheil. Aufserdem enthält offenbar dieses Wassergas aus dem Blute abgedunstete, der Fäulniss unterworfene organische Materien; denn condensirt man es durch Abkühlung und bewahrt es auf, so wird es trübe und übelriechend. Mit der Verderbniss dieser organischen Materie hängt ohne Zweifel

Digitized by Google

auch, zum Theil wenigstens, die Ungesundheit von nicht gewechselter Stubenluft zusammen, in welcher sich viele Personen, besonders bereits Kranke, beständig aufhalten und athmen.

Welche Wirkung im Allgemeinen andere Gase als atmosphärische Luft auf das Athmen ausüben werden, läfst sich aus dem, was in dem Vorhergehenden auseinandergesetzt ist, nun im Voraus abnehmen. Unter allen Gasen ist es das Sauerstoffgas allein, welches zur Fortdauer des Lebens geeignet ist. In andern Gasen hört daher das Leben sogleich auf, selbst wenn sie nicht positiv tödtlich wirken, wie z. B. Stickgas und Wasserstoffgas, die aber in Vermischung mit Sauerstoffgas eingeathmet werden können. Die Beimischung des Stickgases in der Luft scheint nur dazu bestimmt zu seyn, bei der vorhandenen Organisation der Thiere die von der Natur beabsichtigte Wirkung des Sauerstoffgases zu mäfsigen. Aus den Versuchen, die über das Athmen in reinem Sauerstoffgas angestellt worden sind, lässt sich nur so viel mit Gewissheit entnehmen, dass in diesem Fall die ausgeathmete Luft eine viel gröfsere Menge von Kohlensäure enthält. Die meisten übrigen Gase wirken beim Einathmen positiv tödtlich; die einen wirken giftig, narcotisch, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Arsenikwasserstoff, Kohlensäure etc., die andern, wie z. B. Chlorgas, die sauren Gase, können in gröfserer Menge gar nicht einmal eingeathmet werden, da sie eine krampfhafte Verschliefsung der Stimmritze, und in kleinerer Menge Husten erregen.

Athmen bei den niederen Thieren. Bei den Fischen, Mollusken, Insekten geschieht das Athmen nicht durch eigentliche Lungen, sondern durch besondere andere Organe von sehr mannigfaltiger Einrichtung, aber alle darin übereinkommend, dass sie, gleich den Lungen, in einem kleinen Raume der Luft oder dem lufthaltigen Wasser eine sehr grofse Oberfläche darbieten, Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abgeben. Bei vielen der niedersten Thiere scheint die Function des Athmens sogar durch die ganze Haut zu geschehen. Die Thiere, welche unter Wasser leben, athmen durch Kiemen, welche in Form von Blättern, Wimpern, Fransen etc., auf denen das Capillargefäfssystem ausgebreitet ist, gewissermafsen auswendig angebrachte Lungen sind, durch welche die im Wasser aufgelöste Luft aufgenommen wird. Dieser Luftgehalt des Wassers ist daher für die Existenz dieser Thiere nothwendige Bedingung. In ausgekochtem, luftfreiem Wasser können sie nicht leben, Fische z. B. sterben darin nach kurzer Zeit. Die Insekten sind mit einem durch alle Organe verzweigten Luftröhrensystem versehen, welches durch besondere Oeffnungen mit der äufseren Luft in Gemeinschaft steht. Werden diese letzteren durch Bestreichen mit Oel verschlossen, so sterben die Thiere. Die meisten Insekten sterben in einer abgesperrten Luft, noch ehe aller Sauerstoff verzehrt ist. Nach Treviranus nehmen sie bedeutend mehr Sauerstoffgas auf, als sie Kohlensäure erzeugen, und geben aufserdem Stickgas ab. *Wr.*

Athmen der Pflanzen. Die Blätter der lebenden Pflanzen haben das Vermögen am Tage oder überhaupt unter Einfluss des Lichtes die Kohlensäure der Luft zu zersetzen, deren Kohlenstoff sich anzueignen, während der Sauerstoff gasförmig abgeschieden wird. Bei Nacht oder im Dunkeln findet gerade der umgekehrte Process statt. Es wird, wie durch vielfache Versuche erwiesen ist, in diesem Falle Sauerstoff aufgenommen und Kohlensäure abgeschieden. Man nannte diese Function der Blätter das Ath-

Digitized by Google

men der Pflanzen, insofern darin eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Respirationsprocess der Thiere sich herausstellt.

Man hat aus dieser Erscheinung Zweifel gezogen, dass die Pflanzen während ihres Lebens die Luft verbessern, insofern sie Kohlensäure hinwegnehmen und sie durch Sauerstoffgas ersetzen, denn grade den Sauerstoff aufnehmen in der Nacht, schien diesem Ersatz entgegenzustehen.

An die Versuche von Ingenhouse knüpfen sich zum grofsen Theil die Zweifel, welche der Ansicht entgegengestellt werden, dass die Pflanzen die Luft verbessern. Seine Beobachtung, dass die grünen Pflanzen Dunkeln Kohlensäure aushauchen, haben de Saussure und Grischow zu Versuchen geführt, aus denen sich herausgestellt hat, dass sie in der That Sauerstoff im Dunkeln einsaugen, und dafür Kohlensäure aushauchen. Die Luft, in welcher die Pflanzen im Dunkeln vegetiren, vermindert sich an Volumen; es ist darnach klar, dass die Menge des absorbirten Sauerstoffgases gröfser ist, als das Vol der abgeschiedenen Kohlensäure — es hätte sonst keine Luftverminderung stattfinden können.

Es ist bekannt, dass der indifferente Stickstoff, das Wasserstoffgas, dass eine Menge anderer Gase eine eigenthümliche, meist schädliche Wirkung auf die lebenden Pflanzen ausüben. Ist es denkbar, dass eins der kräftigsten Agentien, der Sauerstoff, wirkungslos auf eine Pflanze bleibe, sobald sie sich in dem Zustande des Lebens befindet, wo einer ihrer eigenthümlichen Assimilationsprocesse aufgehört hat?

Man weifs, dass mit der Abwesenheit des Lichtes die Zersetzung der Kohlensäure ihre Grenze findet. Mit der Nacht beginnt ein rein chemischer Process, in Folge der Wechselwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Bestandtheile der Blätter, Blüthen und Früchte. Dieser Process hat mit dem Leben der Pflanze nicht das geringste gemein, denn er tritt in der todten Pflanze ganz in derselben Form auf, wie in der lebenden.

Es läst sich mit der gröfsten Leichtigkeit und Sicherheit aus den bekannten Bestandtheilen der Blätter verschiedener Pflanzen vorausbestimmen, welche davon den meisten Sauerstoff im lebenden Zustande während der Abwesenheit des Lichtes absorbiren werden. Die Blätter und grünen Theile aller Pflanzen, welche flüchtige Oele, überhaupt aromatische flüchtige Bestandtheile enthalten, die sich durch Aufnahme des Sauerstoffs in Harz umwandeln, werden mehr Sauerstoff einsaugen, als andere, welche frei davon sind. Andere wieder, in deren Säfte sich die Bestandtheile der Galläpfel befinden, oder die stickstoffreiche Materien enthalten, werden mehr Sauerstoff aufnehmen, als die, worin diese Bestandtheile fehlen. Die Beobachtungen de Saussure's sind entscheidende Beweise für dieses Verhalten. Während die *Agave americana* mit ihren fleischigen, geruch- und geschmacklosen Blättern nur 0,8 ihres Vol. Sauerstoff in 24 Stunden im Dunkeln absorbiren, nehmen die Blätter der an flüchtigem Oel reichen Pinusarten die 10fache, die Gerbsäurehaltigen der *Quercus robur* die 14fache, die balsamischen Blätter der *Populus alba* die 21fache Menge von Sauerstoff auf. Wie zweifellos und klar zeigt sich diese chemische Action bei den Blättern der *Cotyledon calycina*, bei *Cacalia ficoides* und anderen; sie sind des Morgens sauer wie Sauerampfer, gegen Mittag geschmacklos, gegen Abend bitter. In der Nacht findet ein Säurebildungsprocess statt, am Tage und gegen Abend stellt sich der Process der Entsauerstoffung ein; die Säuren gehen in Materien über, die Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhält-

Digitized by Google

niss wie im Wasser oder noch weniger Sauerstoff enthalten. Dahin gehören alle geschmacklosen und bitteren Materien.

Man könnte aus den verschiedenen Zeiten, welche die grünen Blätter der Pflanzen bedürfen, um durch den Einfluss der atmosphärischen Luft ihre Farbe zu ändern, die absorbirten Sauerstoffmengen annähernd bestimmen. Diejenigen, welche sich am längsten grün erhalten, werden in gleichen Zeiten weniger Sauerstoff aufnehmen, als andere, deren Bestandtheile eine rasche Veränderung erfahren. Man findet in der That, dass die Blätter von *Ilex aquifolium*, ausgezeichnet durch die Beständigkeit, mit welcher sie ihre Farbe bewahren, 0,86 Vol. Sauerstoff in derselben Zeit aufnehmen, in welcher die so leicht und schnell ihre Farbe verändernden Blätter der Pappel und Buche, die einen das 8fache, die andern das $9\frac{1}{2}$fache ihres Volumens absorbiren.

Das Verhalten der grünen Blätter der Pappel, Buche, Eiche und Stechpalme, welche unter der Luftpumpe bei Abschluss des Lichtes getrocknet und nach Befeuchtung mit Wasser unter eine graduirte Glocke mit Sauerstoffgas gebracht worden, entfernt jeden Zweifel über diesen chemischen Process. Alle vermindern das Vol. des eingeschlossenen Sauerstoffgases, und zwar in dem nemlichen Verhältniss, als sie ihre Farbe änderten. Diese Luftverminderung kann nur auf der Bildung von höheren Oxyden oder einer Oxydation des Wasserstoffs der an diesem Elemente reichen Bestandtheile der Pflanzen beruhen. Die abgefallenen gelb- oder braungewordenen Blätter der Eiche und Pappel enthalten: die ersteren keinen Gerbestoff, die anderen keine balsamisch riechenden Bestandtheile mehr.

Die Eigenschaft der grünen Blätter, Sauerstoff aufzunehmen, gehört aber auch dem frischen Holze an, gleichgültig, ob es von Zweigen oder dem Innern eines Stammes genommen worden ist. Bringt man es in dem feuchten Zustande, wie es vom Baume genommen wird, in feinen Spänen unter eine Glocke mit Sauerstoffgas, so findet man stets im Anfang das Vol. des Sauerstoffs verringert, während das trockene und befeuchtete Holz, welches eine Zeitlang der Atmosphäre ausgesetzt gewesen ist, den umgebenden Sauerstoff in Kohlensäure ohne Aenderung des Volumens verwandelt; es nimmt also das frische Holz mehr Sauerstoff auf.

Die Herren Petersen und Schödler haben durch sorgfältige Elementaranalysen von 24 verschiedenen Holzarten bewiesen, dass sie Kohlenstoff, die Elemente des Wassers und noch aufserdem eine gewisse Menge Wasserstoff im Ueberschuss enthalten. Das Eichenholz, frisch vom Baume genommen, und bei 100° getrocknet, enthielt 49,432 Kohlenstoff, 6,069 Wasserstoff und 44,499 Sauerstoff. Die Quantität Wasserstoff, welche nöthig ist, um mit 44,49 Sauerstoff Wasser zu bilden, ist $\frac{1}{8}$ dieser Quantität, nemlich 5,56; es ist klar, dass das Holz $\frac{1}{12}$ mehr Wasserstoff enthält, als diesem Verhältniss entspricht. *Pinus Larix*, *Abies* und *Picea* enthalten $\frac{1}{7}$, die Linde (*Tilia europaea*) sogar $\frac{1}{5}$ mehr Wasserstoff; man sieht leicht, dass der Wasserstoffgehalt in einiger Beziehung steht zu dem specif. Gewichte; die leichteren Holzarten enthalten mehr davon, als die schweren; das Ebenholz (*Diospyros Ebenum*) enthält genau die Elemente des Wassers;

Den Unterschied in der Zusammensetzung der Holzarten von der der reinen Holzfaser beruht unläugbar auf der Gegenwart von wasserstoffreichen und sauerstoffarmen, zum Theil löslichen Bestandtheilen, in

Digitized by Google

Harz und anderen Stoffen, deren Wasserstoff sich in der Analyse zu dem der Holzfaser addirt.

Wenn nun das in Verwesung begriffene Eichenholz, Kohle und die Elemente des Wassers, ohne Ueberschuss an Wasserstoff enthält, wenn es während seiner Verwesung das Vol. der Luft nicht ändert, so muss nothwendig dieses Verhältniss im Beginn der Verwesung ein anderes gewesen sein, denn in den wasserstoffreichen Bestandtheilen des Holzes ist der Wasserstoff vermindert worden und diese Verminderung kann nur durch eine Absorbtion von Sauerstoff bewirkt worden sein.

Die meisten Pflanzenphysiologen haben die Aushauchung der Kohlensäure während der Nacht mit der Aufnahme an Sauerstoff aus der Atmosphäre in Verbindung gebracht; sie betrachten diese Thätigkeit als den wahren Athmungsprocess der Pflanze, welcher wie bei den Thieren eine Entkohlung zur Folge habe. Es giebt kaum eine Meinung, deren Basis schwankender, man kann sagen, unrichtiger ist.

Die von den Blättern, von den Wurzeln mit dem Wasser aufgenommene Kohlensäure wird mit der Abnahme des Lichtes nicht mehr zersetzt; sie bleibt in dem Safte gelöst, der alle Theile der Pflanze durchdringt; in jedem Zeitmomente verdunstet mit dem Wasser aus den Blättern eine ihrem Gehalte entsprechende Menge Kohlensäure.

Ein Boden, in welchem die Pflanzen kräftig vegetiren, enthält als eine nie fehlende Bedingung ihres Lebens unter allen Umständen eine gewisse Quantität Feuchtigkeit, nie fehlt in diesem Boden kohlensaures Gas, gleichgültig, ob es von demselben aus der Luft aufgenommen oder durch die Verwesung von Vegetabilien erzeugt wird; kein Brunnen- oder Quellwasser, nie ist das Regenwasser frei von Kohlensäure, in keinerlei Periode des Lebens einer Pflanze hört das Vermögen der Wurzel auf, Feuchtigkeit und mit derselben Luft und Kohlensäure einzusaugen.

Kann es nun auffallend sein, dass diese Kohlensäure mit dem verdunsteten Wasser von der Pflanze an die Atmosphäre unverändert wieder zurückgegeben wird, wenn die Ursache der Fixirung des Kohlenstoffs, wenn das Licht fehlt?

Diese Aushauchung von Kohlensäure hat mit dem Assimilationsprocess, mit dem Leben der Pflanze eben so wenig zu thun, als wie die Einsaugung des Sauerstoffs. Beide stehen mit einander nicht in der geringsten Beziehung, der eine ist ein rein mechanischer, der andere ein rein chemischer Process. Ein Docht von Baumwolle, den man in eine Lampe einschliefst, welche eine mit Kohlensäure gesättigte Flüssigkeit enthält, wird sich gerade so verhalten, wie eine lebende Pflanze in der Nacht. Wasser und Kohlensäure werden durch Capillarität aufgesaugt, beide verdunsten aufserhalb an dem Dochte wieder.

Pflanzen, welche in einem feuchten, an Humus reichem Boden leben, werden in der Nacht mehr Kohlensäure aushauchen, als andere an trockenen Standörtern, nach dem Regen mehr, als bei trockener Witterung; alle diese Einflüsse erklären die Menge von Widersprüchen in den Beobachtungen, die man in Beziehung auf die Veränderung der Luft durch lebende Pflanzen oder durch abgeschnittene Zweige davon, bei Abschluss des Lichtes oder im gewöhnlichen Tageslichte gemacht hat, Widersprüche, welche keiner Beachtung werth sind, da sie die Frage nicht lösen. *L.*

Atlaserz, synonym mit faserigem Malachit.

Digitized by Google

Atmosphäre (*Atmosphère*), von ἀτμός Dunst, Dampf, Rauch und σφαῖρα, Kugel, nennt man die Hülle von gasförmigen Substanzen, welche unseren Erdball, und im Allgemeinen einen Weltkörper umgiebt; auch überträgt man wohl den Namen auf jede Gashülle, mit der man starre oder flüssige Körper bei Versuchen in Gefäfsen, und oft nicht einmal allseitig, zu umgeben pflegt. Hier ist unter Atmosphäre stets die Erdatmosphäre gemeint, für welche allein auch blofs die deutschen Benennungen Dunstkugel, Dunstkreis, Luftkreis gebräuchlich und anwendbar sind.

Die Atmosphäre spielt eine grofse Rolle auf unserem Planeten. Sie ist für die gesammte organische Schöpfung eben so unentbehrlich, wie Licht und Wärme; ohne sie wäre kein Athmen, kein Leben auf der Erde möglich. Sie mildert das Sonnenlicht, vermehrt die Wirkung der Sonnenwärme, führt vermittelnd die Töne in unser Ohr, veranlasst oder unterhält die meisten Verbrennungs- und Oxydationsprocesse, wirkt überhaupt mechanisch oder chemisch bei unzählig vielen Operationen mit, und ist der Sitz jener im Haushalt der Natur so wichtigen Erscheinungen, welche man die meteorologischen nennt. Ihr Studium hat daher gleiche Bedeutung für den Physiker wie für den Chemiker, und wenn auch der letztere hauptsächlich nur die Zusammensetzung derselben in Betracht zieht, so kann er doch die Kenntniss ihrer physikalischen Beschaffenheit nicht ganz entbehren. Diese etwas näher auseinander zu setzen, sey hier daher zunächst versucht.

1. Physikalische Beschaffenheit der Atmosphäre.

Als Gasmasse hat die Atmosphäre mit den übrigen Gasen eine Reihe von Eigenschaften gemein, unter denen Schwere, Beweglichkeit der Theilchen, Elasticität, Ausdehnbarkeit durch Wärme, Durchsichtigkeit, Lichtbrechungsvermögen obenan stehen, weil sie vor Allem zu den durch das Daseyn dieser Erdhülle bedingten Erscheinungen Anlass geben. Hier wollen wir indess nur ihre Schwere und ihre Temperatur näher betrachten.

Dass die Atmosphäre schwer sey, ist früher lebhaft bestritten worden, gegenwärtig aber leicht zu erweisen. Schwer seyn und von der Erde angezogen werden, ist einerlei. Wäre die Atmosphäre dieser Anziehung nicht unterthan, so würde sie, schon weil ihre Theilchen einander abstofsen, von der Erde entweichen, sich in den Weltraum zerstreuen, es sey denn, dieser wäre eben so gleichmäfsig von ihr erfüllt. Letzteres ist aber nicht der Fall, denn die Himmelskörper erleiden in ihren Bewegungen keinen Widerstand, welcher auf das Dasein von Luft im Weltraum schliefsen liefse. Ueberdies folgt die Atmosphäre dem Erdkörper sowohl in seiner Axendrehung, als auch in seinem ungleich rascherem Lauf um die Sonne. Mithin wird die Atmosphäre von der Erde angezogen, d. h. sie ist, wie jedes ihrer Theilchen, schwer oder hat Gewicht.

Eine unmittelbare Folge hievon ist, dass die Atmosphäre von oben nach unten einen Druck ausübt, und zwar nicht blofs in dieser Richtung, sondern auch in allen übrigen, weil er durch die Beweglichkeit der Theilchen dahin verpflanzt wird. Dann folgt weiter, dass dieser Druck sowohl in einem und demselben Punkt nach allen Richtungen, als auch in einer und derselben Horizontalebene in allen Punkten gleich stark sey, dass er aber nach oben hin von Punkt zu Punkt geringer werde. Das Erstere ist

Digitized by Google

nothwendig, damit die Atmosphäre in Ruhe bleibe, und das Letztere entspringt einfach daraus, dass jedes Theilchen das Gewicht der senkrecht über ihnen befindlichen zu tragen hat, es also desto weniger belastet ist, und daher seinerseits einen desto geringeren Druck ausüben muss, je höher seine Lage in dem Ganzen ist.

Die Abnahme des Drucks von unten nach oben findet Statt, die Theilchen der Atmosphäre mögen sämmtlich mit gleicher Kraft von der Erde angezogen werden, d. h. gleich schwer seyn, gleiches Gewicht haben, oder nicht. Sie ist also keine Folge davon, dass die Anziehung des Erdkörpers mit der Entfernung von ihm abnimmt. Nur ist das Gesetz der Abnahme des Drucks in dem ersten Fall ein anderes wie im zweiten. Wenn die Anziehungskraft der Erde in jedem Abstande von ihr gleich stark ist, wie dies wenigstens für Höhen von einigen tausend Fufs ohne allen merklichen Fehler angenommen werden darf, so nimmt der Druck der Atmosphäre in einer geometrischen Progression ab, sobald die entsprechenden Höhen in einer arithmetischen wachsen. Wird dagegen die Anziehungskraft, wie in Wirklichkeit, nach oben schwächer, so ist die Abnahme des Drucks mit zunehmender Höhe eine raschere. Indess ist der Unterschied zwischen dem alsdann stattfindenden Gesetz und dem vorher genannten für alle von Menschen erreichbaren Höhen nicht bedeutend.

Die Anziehungskraft nimmt ab, nicht blofs von unten nach oben, sondern auch bei gleichbleibender Höhe, von den Polen nach dem Aequator, einmal weil die Erde keine Kugel, sondern ein an den Polen abgeplattetes Sphäroid ist, und dann, weil durch ihre Axendrehung eine Centrifugalkraft erzeugt wird, die einen Theil der Anziehungskraft aufhebt, und zwar nach dem Aequator hin einen gröfseren Theil als nach den Polen zu. Die Theilchen der Atmosphäre werden also, selbst an der Erdoberfläche oder, genauer gesprochen, im Niveau des Weltmeers, nicht überall gleich stark angezogen, sondern stärker an den Polen als unter dem Aequator. Dessungeachtet würde die Atmosphäre, sobald sie vollkommen in Ruhe wäre, auf jeden Punkt der Erdoberfläche, oder richtiger, des Weltmeers einen gleich starken Druck ausüben, weil sie sonst nicht im Zustande der Ruhe bleiben könnte. Diese Gleichheit des Drucks entspringt einfach daraus, dass jede Säule der Atmosphäre, vermöge der Beweglichkeit ihrer Theilchen, auf alle seitwärts befindlichen Säulen drückt und sich daher mit ihnen in Gleichgewicht setzt. Natürlich kann aber dies Gleichgewicht nur dann bestehen, wenn die Länge der schwereren Luftsäulen kürzer ist als die der leichteren. Es muss also die Atmosphäre schon im Zustand der Ruhe und des Gleichgewichts, und wenn sie überall dieselbe Temperatur besäfse, nach den Polen hin eine geringere Höhe als nach dem Aequator haben, oder ein Sphäroid darstellen, das an den Polen noch mehr abgeplattet ist als das der Erde.

Welche Dimensionen dieses Luftsphäroid besitze, oder wie hoch die Atmosphäre über einem gegebenen Punkt der Erdoberfläche sey, lässt sich nicht genau bestimmen. Wohl aber lässt sich zeigen, dass die Atmosphären überhaupt eine Gränze haben, und wo diese Gränze im Allgemeinen liegen müsse.

Das Daseyn einer oberen Gränze der Atmosphäre ergiebt sich schon aus den Gründen, durch welche vorhin die Schwere erwiesen wurde. Es kann denselben noch hinzugefügt werden, dass wenn die Atmosphäre sich bis ins Unbestimmte in den Weltraum erstreckte, alsdann die übri-

Digitized by Google

gen Planeten, vermöge ihrer Anziehung auf dieselbe, sich eines dieser Anziehung entsprechenden Theils derselben bemächtigt haben müssten, was man doch nicht bemerkt. Beobachtungen, welche Wollaston *) eigends deshalb an der Sonne, beim Vorübergang der Venus, und am Jupiter, beim Vorübergang seiner Monde, angestellt, haben an diesen beiden Himmelskörpern keine lichtbrechende Atmosphäre entdecken lassen, wiewohl sie doch an ihnen, als den gröfsten Körpern unseres Planetensystems, vorzugsweise grofs und deutlich seyn müsste, wenn sie überaupt vorhanden wäre. Eben so wenig hat man an dem Monde noch nicht mit Bestimmtheit eine Atmosphäre entdecken können. Einige Astronomen sprechen zwar bei gewissen Planeten von Atmosphären; allein erstlich ist damit nicht gerade eine Luft-Atmosphäre gemeint, und zweitens würde auch das Daseyn einer solchen Atmosphäre auf diesem oder jenem Planeten noch kein Beweis gegen den hier aufgestellten Satz abgeben, da einzelne so gut wie die Erde als besondere Eigenthümlichkeit eine Atmosphäre besitzen könnten. Erst wenn man auf allen Planeten Atmosphären wie die unserige nachgewiesen hätte, würde dieser Grund für die Begrenztheit der Erdatmosphäre wegfallen.

Ein anderer Beweis für die Abgeschlossenheit unserer Atmosphäre geht aus der Axendrehung der Erde hervor. Vermöge dieser müssen alle Lufttheilchen innerhalb 24 Stunden einen ganzen Kreis beschreiben, einen desto gröfseren, je weiter sie von der Erde abstehen. In einem gewissen Abstand von der Erde wird aber die Centrifugalkraft, welche bei jener Geschwindigkeit durch die Kreisbewegung entsteht, so grofs, dass sie die Anziehungskraft der Erde völlig aufhebt. Von diesem Abstande an, kann die Atmosphäre demnach kein Continuum mehr darstellen, sondern die Theilchen, die sich etwa daselbst befinden, würden, wenn sie nicht ganz fortfliegen, höchstens gleich Monden, die Erde einzeln umkreisen.

Was den Ort der Gränze betrifft, so nimmt Laplace **) an, dass sie eben dort liege, wo Centrifugalkraft und Anziehungskraft einander aufheben. Richtiger scheint es indess wohl, sie dahin zu versetzen, wo die obersten Lufttheilchen durch ihr eigenes Gewicht, welches sie an ihrem Ort noch durch die von der Centrifugalkraft nicht ganz aufgehobene Anziehung der Erde behalten, im Stande sind, der von den tiefer liegenden Theilchen auf sie ausgeübten Abstofsung das Gleichgewicht zu halten. Dieser Satz ist zuerst von G. G. Schmidt ***) und später von Wollaston †) aufgestellt.

Die Richtigkeit dieses Satzes lässt sich experimentell an Gasen oder Dämpfen erweisen, die mit grofsem specifischen Gewicht eine geringe Spannkraft verbinden, z. B. an Quecksilberdampf der 6,98 Mal so dicht als die Luft ist und dessen Spannkraft $+100^{0}$ C nicht mehr als 0,00004 vom gewöhnlichen Druck der Atmosphäre beträgt. Faraday ††) hat beobachtet, dass wenn Goldblättchen in Flaschen, die am Boden etwas Quecksilber enthalten, frei aufgehängt werden, dieselben bei einer Temperatur von 15 bis 20^{0} C nach einiger Zeit eine vollständige Amalgamation durch die aufsteigenden Quecksilberdämpfe erleiden, dass dieses aber bei Winterskälte nicht geschieht, wie nahe man auch die Blättchen auf das

*) Gilb. Ann. Bd. 72, S. 43.
**) System du Monde, Libr. III, cap. 7.
***) Gilb. Ann. Bd. 62, S. 309.
†) Gilb. Ann. Bd. 72, S. 37.
††) Pogg. Ann. Bd. 9, S. 1 und Bd. 19, S. 545.

Digitized by Google

Quecksilber herabgelassen hat, zum deutlichen Beweise, dass dann die Quecksilberatmosphäre nur eine ganz unmerkliche Höhe hat oder gänzlich fehlt. Noch bestimmter geht die Begränzung der Quecksilberatmosphäre aus der Angabe von Berzelius*) hervor, dass sie bei 0^0 nur ganz dicht über dem Metall, bei $+ 10^0$ einige Zoll hoch über demselben, und bei $+ 20^0$ schon in der Höhe von 10 Zoll über demselben auf angegebene Weise durch ein Goldblatt nachweisbar sey.

So bestimmt indess durch den angeführten Satz die Gränze der Atmosphäre bezeichnet wird, so wenig lässt sich doch die Höhe derselben darnach genau festsetzen. Dazu wäre nämlich erforderlich, dass man wüsste, welche Temperatur die Atmosphäre in verschiedenen Höhen besitzt. Nun wissen wir zwar, dass, bei normalem Zustand der Atmosphäre, die Temperatur von unten nach oben abnimmt, aber nach welchem Gesetz, ist unbekannt. Man kann daher die Berechnung der Höhe nur unter gewissen als wahrscheinlich angesehenen Hypothesen unternehmen. Dies hat G. G Schmidt gethan, einmal unter der Annahme, dass die Temperatur für jede 121,1 Toisen Erhebung um 1^0R. abnehme, und zweitens unter der zuerst von Lambert gemachten Voraussetzung, dass die Wärme-Abnahme proportional sey den Temperaturen oder Spannkräften der Wärme. Für die Höhe unter dem Aequator (daselbst eine Mitteltemperatur von 22^0,4 R. angenommen), ergab die erste Hypothese 7,22 geogr. Meilen, die letztere dagegen 27,5; für die Höhe unter dem Pol (daselbst dit Mitteltemperatur $= 0^0$ gesetzt) die erste 6,6, die zweite 27,1 geogr. Meilen. Die grofse Verschiedenheit der nach beiden Hypothesen erhaltenen Resultate zeigt genugsam, wie wenig wir, ohne genaue Kenntniss des Gesetzes der Wärme-Abnahme, im Stande sind, die Höhe der Atmosphäre auf diese Weise zu ermitteln.

Später hat auch J. C. E. Schmidt**) das Problem über die Höhe der Atmosphäre wieder vorgenommen. Mit Zugrundlegung derselben Kräfte, welche seine Vorgänger annahmen, findet er, dass eine allgemeine Auflösung dieses Problems nicht möglich sey, indem bei den vorausgesetzten Kräften (Anziehung der Erde, Centrifugalkraft und Abstofsung der Theilchen, ausgesprochen in dem Verhältniss des Drucks zur Dichtigkeit) kein vollkommenes Gleichgewicht in der Atmosphäre statthabe. Er sucht daher die Höhe einer isolirten Luftsäule unter dem Aequator und den Polen zu bestimmen, setzt dabei die mittlere Temperatur an der Erdoberfläche unter dem Aequator auf 25^0 C. unter den Polen auf 0^0, die Höhenzunahme für 1^0 C., Temperaturabnahme dort auf 600, hier auf 500 Fufs, und bekommt so für die Höhe der Atmosphäre unter dem Aequator 175,000 und unter den Polen 132,100 Fufs. Die nahe Uebereinstimmung dieses Resultats mit dem seines Vorgängers hält er indess für zufällig ***).

Nicht besser ist eine andere, astronomische Methode, welche der ums Jahr 1100 lebende Araber Alhazen erdacht hat. Sie verlangt, dass man an einem heiteren Abend die Zeit beobachte, wann die Gränze der Dämmerung das Zenith erreicht, d. h. wann uns von dort noch Sonnenlicht reflectirt wird. Aus dieser Zeit ergiebt sich der Winkel, welchen

---

*) Lehrbuch Bd. 1, S. 336.

**) Dessen Lehrb. der mathem. u. phys. Geographie Bd. II., S. 236 u. 256.

***) Betrachtungen über die Consitution der obersten Luftschichten, die in neuer Zeit von Poisson, De la Rive und Biot angestellt sind, glauben wir hier übergehen zu dürfen, da sie, obwohl mit dem obigen Probleme zusammenhängend, zu sehr theoretischer Natur sind.

Digitized by Google

dann die Sonnenstrahlen von unten her mit dem Horizont des Beobachtungsortes machen (17° — 18°) oder die Ergänzung zu 90° desjenigen Winkels, unter welchem die Sonnenstrahlen am Ort der Reflexion mit der Vertikalen zusammentreffen (73 bis 72°). Aus letzterem Winkel und dem nothwendig rechten Winkel, unter welchem dieselben Sonnenstrahlen die Vertikale des von ihnen tangirten Orts der Erdoberfläche schneiden, so wie aus dem bekannten Halbmesser der hiebei als kugelförmig angenommenen Erde lässt sich dann durch eine ganz einfache trigonometrische Rechnung die gesuchte Höhe bestimmen. Auf diese Weise hat man, unter verschiedenen Annahmen für den ersten Winkel, der zwischen 17° und 18° schwankt, die Höhe der Atmosphäre zu 9,5 bis 10 geogr. Meilen gefunden. Natürlich kann dies nicht die volle Höhe der Atmosphäre seyn, sondern nur diejenige, bei welcher die Atmosphäre noch im Stande ist, Licht auf uns zu reflectiren. Eben so wenig kann die Bestimmung eine grofse Genauigkeit haben, da sich die Gränze der Dämmerung nicht scharf beobachten lässt, und überdies schliefst die Methode, wie neuerlich Arago *) sehr richtig bemerkt, die gar nicht erwiesene Voraussetzung ein, dass das vom Zenith reflectirte Licht nur durch einmalige Reflexion zu uns gelange. Diese Höhenbestimmung ist also eben so wie die vorherige nur als eine ungefähre Schätzung zu betrachten.

Der Druck, welchen die Atmosphäre, vermöge des Gewichts ihrer Theilchen ausübt, äufsert sich durch eine grofse Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, die zum Theil die augenfälligsten Beweise seines Daseyns liefern. Versuchen wir z. B. durch Saugen mit dem Munde oder mittelst einer Pumpe die Luft aus einem Gefäfse zu ziehen, so empfinden wir sogleich einen Widerstand, und nach kurzer Fortsetzung der Operation werden die Lippen oder der Stempel der Pumpe mit einer Gewalt gegen das Gefäfs gepresst, die Jeden, der sie zum ersten Mal erfährt, in Erstaunen setzen muss. Unternehmen wir den Versuch mit einer Glasglocke, die auf eine ebene Fläche gestellt ist und mit ihrem Rande luftdicht auf dieselbe schliefst, so ist die Glocke, nachdem die Luft ausgepumpt worden, wie angeheftet an die Fläche, während sie vorher und nach Wiedereinlassung der Luft mit leichter Anstrengung abgehoben werden kann. Stellen wir endlich eine offene Glasröhre mit einem ihrer Enden in eine Flüssigkeit und bemühen uns nun, die Luft aus derselben zu ziehen, so sehen wir die Flüssigkeit in der Röhre emporsteigen, desto mehr, je weiter das Auspumpen fortgesetzt wird; indess geht dies Steigen nicht ins Unbestimmte fort, im Gegentheil finden wir, wenn die Röhre eine hinlängliche Länge hat, dass zuletzt eine Gränze eintritt, bei der alles weitere Pumpen die Höhe der Flüssigkeit nicht mehr vergröfsert. Dasselbe zeigt sich, wenn wir eine ganz offene Glasröhre in senkrechter Stellung völlig untertauchen, sie, noch unter der Flüssigkeit, an ihrem oberen Ende auf irgend eine Weise, durch den Finger, durch etwas Wachs, oder noch besser durch einen Hahn, luftdicht verschliefsen, und nun herausziehen; sie bleibt bei fortgesetztem Herausziehen lange ganz gefüllt, bis endlich ein Punkt eintritt, wo die Flüssigkeit sich plötzlich vom oberen Ende der Röhre abtrennt und nun einen unveränderlichen Stand annimmt, denselben, wie vorhin beim Auspumpen der Luft, wie weit man auch das Herausziehen der Röhre und also das Vergröfsern des Raumes über der Flüssigkeit noch fortsetzen mag. Wie-

*) Compt. rend. de l'Acad. T. III, p. 599.

Digitized by Google

derholen wir diesen oder den vorhergenannten Versuch mit Flüssigkeiten von verschiedener Natur, so ergiebt sich, dass die Höhen, bis zu welcher sie ansteigen, im umgekehrten Verhältniss ihrer specifischen Gewichte stehen, dass z. B. Wasser sich zu ungefähr 32 Fuſs erhebt, das 13,5 Mal dichtere Quecksilber dagegen nur bis zu ungefähr 28 Zoll. Wiederholen wir ferner den einen oder den andern Versuch im luftleeren Raum, d. h. halten wir den Druck der Atmosphäre von dem aufserhalb der Röhre befindlichen Theil der Flüssigkeit ab, so findet in der Röhre kein Steigen der Flüssigkeit Statt, zum deutlichen Beweise, dass es jener Druck gewesen ist, der, während er aufserhalb wirkte, in der Röhre aber aufgehoben wurde, die Flüssigkeit zum Steigen nöthigte. Hat man dieses einmal gesehen, und weifs man andererseits (wie das Einschütten zweier nicht vermischbarer Flüssigkeiten, z. B. Wasser und Oel, in eine U-förmig gebogene offene Röhre lehrt), dass Flüssigkeitssäulen von verschiedener Natur einander das Gleichgewicht halten oder einen gleichen Druck auf ihre Grundfläche ausüben, wenn ihre Höhen sich umgekehrt wie ihre specifischen Gewichte verhalten, so ist auch begreiflich, dass die Steighöhe verschiedener Flüssigkeiten bei obigen Versuchen im umgekehrten Verhältnisse zu deren specifischen Gewichten steht, und dass sie, wenn nicht die Flüssigkeit durch die Elasticität ihres eignen Dampfs theilweis niedergedrückt wird, ein Maafs für den Druck der Atmosphäre abgeben müsse.

Die Erkenntniss dieser Wahrheit führte Torricelli zur Erfindung des Barometers, noch ehe er selbst den Versuch dazu gemacht, den Viviani i. J. 1643 auf seinen Rath unternahm. Vor ihm wurde das Steigen von Flüssigkeiten in ausgepumpten Röhren einem Abscheu der Natur vor dem leeren Raum (*Horror vacui*) zugeschrieben, und selbst sein Lehrer, der grofse Galilei vermochte nicht, sich von dieser Idee loszureifsen, denn als er an einer zu Florenz angelegten Pumpe ersah, dass das Steigen des Wassers nur bis zu einer gewissen Höhe gehe, suchte er sich mit der Annahme zu helfen, dass dieser Abscheu eine Gränze habe. Die später von Pascal vorausgesehene und auf seine Veranlassung durch Perrier schon 1648 bewahrheitete Thatsache, dass auf Bergen, wo nothwendig der Druck der Atmosphäre geringer als unten in der Ebene seyn muss, auch die Quecksilbersäule im Barometer kürzer ist, hat den einsichtsvolleren Theil der Physiker längst von jener Hypothese zurückgebracht, und gegenwärtig möchte sie noch kaum einer Widerlegung verdienen. Verlangt man indess, nach Allem, was bereits angeführt ist, noch einen Beweis für das Daseyn des Luftdrucks, so hat man einen augenfälligen und zugleich vollgültigen in der Thatsache, dass eine Glaskugel luftleer weniger wiegt als luftvoll; sie beweist das Gewicht der Luft, und davon ist der Druck der Atmosphäre eine nothwendige Folge.

Der Hauptgrund, weshalb man das Daseyn dieses Drucks so lange verkannte und läugnete, lag darin, dass man, bei Einräumung desselben, nicht begreifen konnte, wie der menschliche Körper, der, wenn man seine Oberfläche zu 14 bis 15 Quadratfuſs annimmt, vermöge der Atmosphäre eine Last von etwa 300 Centnern zu tragen haben würde, einen solchen Druck widerstehen sollte, ohne ihn einmal zu empfinden, und ohne in seinen Bewegungen gehindert zu seyn. Dieser Einwurf ist aber leicht zu beseitigen. Erstlich können die festen und flüssigen Theile unseres Körpers, wie wir dies aus directen Versuchen an viel andern Substanzen von diesen Aggregatformen wissen, einen ungeheuren Druck ertragen, ohne merklich comprimirt zu werden. Dann

Digitized by Google

enthalten die hohlen Theile eine Luft, die eben so sehr zusammengedrückt ist als die äufsere, und die folglich deren Druck das Gleichgewicht hält. Endlich ist offenbar unsere ganze Organisation darauf eingerichtet, unter einem solchen Druck zu leben. Wir sehen dies unter andern daraus, dass alle weichen Theile unsers Körpers eine gewisse Angeschwollenheit oder Spannung (*turgor*) besitzen, dass, beim Oeffnen einer Pulsader, das Blut, trotz des atmosphärischen Drucks, mit grofser Kraft hervorsschiefst, und dass wir uns in der verdünnten Atmosphäre auf dem Gipfel eines hohen Berges sehr unbehaglich fühlen, uns Blut aus Lippen, Zahnfleisch und Augen hervordringt. Unzweifelhaft würden wir ohne den Druck der Atmosphäre, auch wenn dabei das Athmen fortbestehen könnte, gar nicht zu leben vermögen; wir brauchen nur auf die neuere Erfahrung von W. und E. Weber zu verweisen, der gemäfs die Schenkelköpfe der Beine und Arme nur durch den Luftdruck in ihren Beckenpfannen gehalten werden *), um die Richtigkeit dieses Ausspruchs zu belegen; wir brauchen andererseits auch nur daran zu erinnern, dass Personen innerhalb einer Taucherglocke in mehr als 30 Fufs Tiefe unter dem Wasser stundenlang und ohne Schaden die angestrengsten Arbeiten am Hafenbau zu Ramsgate verrichtet haben **), um zu zeigen, dass der Mensch, geschweige denn die gesammte Fischwelt, einen noch weit gröfseren Druck als den der Atmosphäre zu ertragen vermag. Was endlich das leichte Ausweichen der Lufttheilchen betrifft, so kann es auch nicht wunderbar erscheinen; es entspringt einfach daraus, dass diese Theilchen an Masse äufserst gering sind, durch keine Cohäsion mit einander verknüpft werden, und, von allen Seiten gleich stark gedrückt, sich eben so frei bewegen können, als wenn sie gar nicht gedrückt würden. Indess gilt dies doch nur vom ersten Moment ihrer Bewegung. So wie sie aus ihrer Gleichgewichtslage entfernt werden, erleiden sie keinen gleichen Druck mehr von allen Seiten, sondern einen stärkeren von der Seite her, nach welcher hin sie bewegt werden. Daraus entspringt das, was wir, je nachdem ein Körper sich in der Luft oder diese gegen jenen bewegt, Widerstand oder Wind nennen, und was uns den fühlbarsten Beweis vom Daseyn der Atmosphäre liefert.

Der Druck der Atmosphäre kann auf mehrfache Weise gemessen werden. Am bequemsten und genauesten geschieht es durch das Barometer (s. dieses). Wir messen ihn darin durch eine Quecksilbersäule, welche ihm das Gleichgewicht hält, und setzen dabei die Länge dieser Säule ihren und der Atmosphäre Druck proportional ***). Soll indess diese Proportionalität wirklich statthaben, so muss zunächst die Quecksilbersäule entweder immer einerlei Temperatur haben, oder, wenn dies, wie in der Regel, nicht der Fall ist, durch Rechnung auf diejenige Länge zurückgeführt werden, welche sie haben würde, wenn die Temperatur unverändert geblieben wäre. Die Nothwendigkeit dieser Berichtigung wird einleuchten, wenn man erwägt, dass gleich lange Quecksilbersäulen unmöglich gleichen Druck ausüben können, sobald ihre Temperatur und

*) Pogg. Ann. Bd. 40, S. 1.

**) Gilb. Ann. Bd. 60, S. 146.

***) Diesem Druck ist nothwendig auch die Elasticität oder Spannkraft der atmosphärischen Luft an Ort und Stelle gleich, weil sie eben aus jenem Druck hervorgeht. Verschliefsen wir den kurzen Schenkel des Barometers luftdicht, so behält aus diesem Grunde, obwohl der atmosphärische Druck abgehalten ist, die Quecksilbersäule unverändert ihren Stand.

Digitized by Google

damit auch ihr specifisches Gewicht verschieden ist. Erst nach dieser Berichtigung sind die an einem Ort zu verschiedenen Zeiten beobachteten Längen der Barometersäulen mit einander vergleichbar. Beobachtungen an verschiedenen Orten erfordern überdies noch eine andere Berichtigung. Da nämlich die Schwerkraft der Erde nicht allenthalben gleich ist, stärker an den Polen und der Erdoberfläche als unter dem Aequator und in bedeutender Höhe, so kann auch eine gleich lange Quecksilbersäule, selbst bei gleicher Temperatur, nicht überall dasselbe Gewicht haben oder denselben Druck ausüben; und wenn wir daher an verschiedenen Orten aus der Länge einer Quecksilbersäule auf den Druck derselben, welcher dem der Atmosphäre gleich ist, schliefsen wollen, so sind wir genöthigt, die bei verschiedenen Werthen der Schwerkraft gemessenen Barometersäulen auf irgend eine derselben zu reduciren. Nur erst nach diesen beiden Berichtigungen sind die an verschiedenen Orten und bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Barometersäulen mit einander vergleichbar *).

Barometerbeobachtungen, auf diese Weise berichtigt, haben nun gelehrt, dass der Druck der Atmosphäre an jedem Ort der Erde einer beständigen Schwankung ausgesetzt ist, so dass man, um den wahren Werth dieses Drucks für irgend einen Ort kennen zu lernen, genöthigt ist, jahrelang und mehrmals täglich den Stand des Barometers aufzuzeichnen und aus allen Ständen das arithmetische Mittel zu ziehen. Was man dann erhält, ist der mittlere Barometerstand, das Maafs des mittleren Drucks der Atmosphäre an dem Beobachtungsort.

Dieser mittlere Druck ist verschieden nach der Lage des Orts, sowohl nach dessen Höhe über dem Meere, als auch nach dessen geographischer Breite, selbst nach der geographischen Länge. Je höher der Ort liegt, desto geringer ist der mittlere Luftdruck daselbst, und zwar ist die Höhe des Orts proportional dem Unterschiede zwischen den Logarithmen der mittleren Barometerstände am Meeresspiegel unter der geographischen Breite des Beobachtungsorts und an diesem Ort selbst. Dieser Satz, auf denen das barometrische Höhenmessen beruht, ist nothwendige Folge des Gleichgewichts der atmosphärischen Schichten. Die Verschiedenheit des mittlern Luftdrucks in gleicher Höhe über dem Meer, oder einfacher am Spiegel desselben, würde dagegen in einer im vollkommenen Gleichgewicht stehenden Atmosphäre nicht stattfinden; sie ist Folge von constanten Strömungen, die hauptsächlich durch Temperaturunterschiede erzeugt werden. Die Gröfse dieser Verschiedenheit, so wie überhaupt der Werth des mittleren Barometerstandes am Meere unter verschiedenen geographischen Breiten lässt sich daher nur durch Erfahrung bestimmen. Die zuverlässigsten Beobachtungen haben in dieser Beziehung Folgendes gelehrt **).

---

*) Versteht sich, dass der Maafsstab, mit welchem die Länge der Barometersäule gemessen wird, ebenfalls auf eine feste Temperatur zurückgeführt, und, wenn es die Construction des Instruments erforderlich macht, auch die Correction wegen der Capillarität angebracht worden ist.

**) S. Pogg. Ann. Bd. 26, S. 395 u. Bd. 37, S. 475.

Digitized by Google

Mittlerer Barometerstand am Meeresspiegel unter verschiedenen Breiten bei 0° R. und reducirt auf die Schwere unter 45° Breite.

Orte.	Breite.	Baromet. par. Lin.	Orte.	Breite.	Baromet. par. Lin.
Cap	33° S.	337,88	London . . .	51½ N.	337,53
Rio-Janeiro .	23	338,08	Altona . . .	53½	337,35
Christiansborg	5½ N.	336,09	Danzig . . .	54½	337,24
Guayra . . .	10	336,16	Königsberg .	54½	337,41
St. Thomas .	19	336,44	Apenrade . .	55	337,22
Macao . . .	23	337,62	Edinburg . .	56	336,46
Teneriffa . .	28	338,28	Christiania . .	60	336,74
Madeira . . .	32½	338,83	Hardanger . .	60	335,99
Tripolis . . .	33	339,83	Bergen . . .	60	336,02
Palermo . . .	38	338,00	Rickiavig . .	64	333,89
Neapel . . .	41	337,82	Godthaab . .	64	333,86
Florenz . . .	43½	337,71	Eyafiord . .	66	334,64
Avignon . . .	44	337,77	Godhavn . .	68	334,76
Bologna . . .	44½	337,85	Upernavik . .	73	335,49
Padua . . .	45	337,87	Melville-Insel .	74¼	336,35
Paris	49	337,65	Spitzbergen .	75½	336,23

Aus dieser Tafel erhellt, dass der mittlere Barometerstand oder Luftdruck unter der geogr. Breite von 32 bis 33° (wenigstens auf dem atlantischen Ocean) am gröfsten ist, und von da abnimmt, sowohl nach dem Aequator als nach den Polen hin, wo indess schon unter dem Polarkreise (66°2/3 nördl. Breite) ein Minimum eintritt, und weiter nordwärts eine Zunahme stattfindet. Alle diese Orte, mit Ausnahme von Macao, liegen in der westlichen Hemisphäre, nicht fern vom atlantischen Meere, und alle, mit Ausnahme der Capstadt und vom Rio Janeiro, nördlich vom Aequator, auch haben die in der Tafel aufgeführten Beobachtungen nicht alle einen gleichen Grad von Zuverlässigkeit. Wir können also aus ihnen nicht mit Sicherheit schliefsen, wie der mittlere Druck der Atmosphäre in andern Quadranten der Erde unter verschiedenen Breiten beschaffen sey. Besäfsen wir indess eine hinlängliche Zahl von Angaben über den mittlern Barometerstand an den verschiedensten Punkten des Meereshorizont, so würde das Mittel aus ihnen allen den mittleren Druck der gesammten Atmosphäre auf den Meeresspiegel geben, denjenigen, der bei vollkommner Ruhe der Atmosphäre an jedem Punkte des Meeresspiegels einträte und daher nothwendig an allen diesen Punkten gleich wäre. Die Gröfse dieses gesammten Mitteldrucks kennen wir noch nicht, indess ist ersichtlich, dass es auf der nördlichen Halbkugel, zwischen den Breiten 33° und 66° irgendwo eine Zone geben müsse, wo der mittlere Barometerstand am Meere mit diesem allgemeinen Mitteldruck zusammenfällt, und dass in allen übrigen Zonen ein gröfserer oder geringerer mittlerer Barometerstand, d. h. eine Depression oder Elevation des mittlern Drucks der Atmosphäre stattfindet. In ermangelnder Kenntniss des allgemeinen Mitteldrucks der Atmosphäre am Meeresspiegel, können wir uns nur an den speciellen Mitteldruck eines bestimmten Orts im Meereshorizont halten, und wir irren wohl nicht viel, wenn wir für 45° Breite den mittleren Barometerstand am Meere, reducirt auf 0° und auf die Schwere unter 45° Breite zu 337,80 pariser Linien annehmen.

Hiernach beträgt der mittlere Druck der Atmosphäre am Meeresspiegel
auf 1 Quadratcentimeterfläche = 1036,07 Gramme,
» 1 pariser Quadratzoll = 16,2325 Pfund preufs.

Digitized by Google

Bei allen Messungen, bei denen man den Druck der Atmosphäre zur Einheit annimmt, z. B. bei Bestimmung der Spannkraft der Wasserdämpfe, nimmt man indess die Gröfse dieses Drucks, der Bequemlichkeit halber in runden Zahlen ausgedrückt, anders an, in Frankreich zu 760 Millimeter (336,905 par. Lin.), in England zu 30 engl. Zoll (337,784 p. Lin.) und in Deutschland meistens zu 28 Zoll oder 336 Lin. par. Maafs. Nach letzterer Annahme beträgt der Druck

auf 1 Quadratcentimeterfläche = 1030,55 Gramm.
» 1 pariser Quadratzoll = 16,1461 Pfund preufs.

Was die Schwankungen des atmosphärischen Drucks an einem und demselben Orte betrifft, so sind sie theils regelmäfsig, theils unregelmäfsig.

Unter den regelmäfsigen oder periodischen Schwankungen sind die täglichen, eben wegen ihrer Regelmäfsigkeit, am meisten studirt. Doch fehlt noch viel, dass das Phänomen in seiner ganzen Vollständigkeit genau bekannt wäre. Im Allgemeinen steigt das Barometer von früh Morgens bis Vormittags, sinkt dann bis Nachmittag, steigt nun wieder bis Abend, um abermals in der Nacht zu sinken und am Morgen seinen ursprünglichen Stand wieder einzunehmen, wenn nicht unterdess eine unregelmäfsige Veränderung im Luftdruck eingetreten ist. In unseren Climaten sind durchschnittlich die Eintrittszeiten des ersten Maximums etwa 9½ Uhr Morgens, des ersten Minimums 4 Uhr Nachmittag, des zweiten Maximums 10 Uhr Abend, des zweiten Minimums 3½ Uhr Nachts. Die Jahreszeit ändert indess diese Stunden (Wendestunden, von A. v. Humboldt genannt) etwas ab. Im Sommer liegen die Zeiten der drei ersten Extreme, die am sorgfältigsten untersucht sind, ferner vom Mittage als im Winter. Eben so ist die Gröfse der Oscillationen oder der Unterschiede zwischen zwei auf einander folgenden Extremen nicht zu allen Jahreszeiten und bei allem Wetter gleich, sondern im Sommer und an heiteren Tagen gröfser als im Winter und bei bedeckter Luft.

Nach den von Kämtz zu Halle 4½ Jahre lang meist stündlich angestellten Beobachtungen sind daselbst die Eintrittszeiten der Extreme folgende *):

	Vormittägiges		Nachmittägiges	
	Minimum.	Maximum.	Minimum.	Maximum.
Januar	4h,48	9h,95	3h,13	9h,22
Februar	4 ,07	10 ,05	3 ,75	9 ,65
März	3 ,44	9 ,94	4 ,46	10 ,07
April	2 ,97	9 ,58	4 ,91	10 ,48
Mai	3 ,88	9 ,15	5 ,04	10 ,91
Juni	3 ,06	8 ,90	5 ,00	11 ,25
Juli	3 ,23	8 ,98	4 ,96	11 ,30
August	3 ,27	9 ,27	4 ,88	10 ,91
September	3 ,30	9 ,56	4 ,57	10 ,18
October	3 ,52	9 ,71	3 ,99	9 ,41
November	3 ,98	9 ,75	3 ,32	8 ,85
December	4 ,41	9 ,85	2 ,95	8 ,92
Mittel	3h,55	9h,56	4h,25	10h,01

*) Literat. d. Meteorolog. Bd. II, S. 271.

Digitized by Google

Und der Unterschied in den Barometerständen von:

	10^h V.—4^h N. par. Lin.	4^h N.—10^h N. par. Lin.	10^h N.—4^h V. par. Lin.	4^h V.—10^h V. par. Lin.
Januar	0,132	0,141	0,174	0,165
Februar	0,211	0,158	0,150	0,203
März	0,197	0,156	0,124	0,165
April	0,322	0,189	0,118	0,251
Mai	0,355	0,232	0,091	0,214
Juni	0,407	0,258	0,047	0,196
Juli	0,303	0,293	0,100	0,110
August	0,357	0,228	0,114	0,243
September	0,362	0,223	0,129	0,268
October	0,413	0,175	0,175	0,102
November	0,195	0,200	0,177	0,182
December	0,200	0,195	0,247	0,252
Mittel	0,288	0,204	0,137	0,196

Betrachtet man die Erscheinung unter verschiedenen geographischen Breiten, so findet man in den Wendestunden keine bedeutende oder wenigstens keine regelmäfsige Aenderung, allein die Gröfse der Oscillationen nimmt ab vom Aequator nach den Polen. Doch ändert die Höhe des Orts über dem Meere hierin Manches. Auf grofsen Hochflächen sind die Oscillationen nur wenig geringer als am Meeresspiegel, allein auf isolirten Bergen von bedeutender Höhe verschwinden sie entweder ganz, oder treten zu ganz anderen Stunden ein, als man sie bisher erwartete. Beobachtungen auf dem grofsen Bernhard (7668 par. Fufs Höhe) um 9 Uhr Morgens und um 3 Uhr Nachmittags ergaben keine Oscillation und manchmal sogar eine umgekehrte. Kämtz fand dagegen auf dem Rigi-Culm (5555 par. F. Höhe) erstes Maximum 2 Uhr Nachmittags, erstes Minimum $4\frac{1}{2}$ Uhr Nachmittags zweites Maximum 10 Uhr Abends, zweites Minimum 6 Uhr Morgens; indess betrug der Unterschied zwischen den beiden ersten Extremen nur 0,03 Lin. Auf dem Faulhorn (8020 p. F. Höhe) sah derselbe Beobachter die Wendestunden nicht zu den gewöhnlichen Zeiten eintreffen, mit Deutlichkeit war nur ein Maximum um 11 Uhr Vormittags und im Minimum 4 Uhr Nachts zu bemerken, und der Unterschied betrug 0,45 par. Linien *).

Beobachtungen über die täglichen Oscillationen sind in übergrofser Zahl an sehr verschiedenen Punkten der Erde angestellt, allein wenige darunter sind lange genug fortgesetzt, hinlänglich oft am Tage und zu den rechten Stunden gemacht, um genau die Zeit der Extreme und den Betrag ihrer Unterschiede mit völliger Genauigkeit daraus abzuleiten. Die Resultate der folgenden von Forbes (*Edinb. Journ. of Science N. S T. VI. p.* 272.) entlehnten und hier noch etwas vervollständigten Tafel dürfen daher nur als eine erste Annäherung zur Wahrheit betrachtet werden, um so mehr als sie nur die Gröfse einer Oscillation, nämlich des Unterschiedes zwischen dem vormittägigen Maximum und dem nachmittägigen Minimum enthalten, und zwar, ohne Rücksicht auf die Jahreszeit, nur gewissermafsen den mittleren Werth dieser Gröfse darstellen.

*) Pogg. Ann. Bd. 27, S. 345.

Digitized by Google

Orte.	Geographische Breite.	Höhe über dem Meere. Meter.	Unterschied zwischen 1ᵗ Maxim. und 1ᵗ Minim. Millimet.	Dauer der Beobachtungszeit. T..... Tag. M... Monat. J..... Jahr.	Beobachter.
Offak . . .	0° 2′	10	2,93	3 T.	Duperrey.
Rawak . .	0 2	10	2,61	4 T.	Freycinet.
Quito . . .	0 14	2907	2,25		La Condamine.
Antisana . .	0 33	4093	0,97	1 T.	Humboldt.
Popayan . .	2 26	1776	2,07	4 T.	Caldas.
St. Louis Maranhon . . .	2 30	10	3,79	1 J.	Purera.
Ibagué . . .	4 28	1370	2,59	3 T.	Humboldt.
St. Fé de Bogota	4 36	2660	2,10	19 M.	Caldas.
dto. dto.			2,30		Boussingault.
Payta . . .	5 6	10	2,66	5 T.	Duperrey.
Ascension . .	7 55	10	2,43	3 T.	dto.
Coupang . .	10 9	10	2,96	9 T.	Freycinet.
Cumana . .	10 28	10	2,55	12 T.	Humboldt.
Caracas . .	10 31	936	2,70	11 T.	dto.
Guayra . .	10 36	10	2,75	11 T.	dto.
Lima . . .	12 3	166	2,77	4 T.	dto.
Callao . . .	12 3	10	2,22	3 T.	dto.
O-Taïti . .	17 29	10	2,15	7 T.	Simonoff.
Mexico . . .	19 26	2231	1,80	3 T.	Humboldt.
Isle de France .	20 10	10	1,72	20 T.	Freycinet.
dto. dto.			1,92	4 T.	Duperrey.
Rio Janeiro .	22 54	10	2,58	2 T.	Freycinet
dto. dto.			2,33	1 J	Dorta.
Berhampoor .	24 4		2,23	3 J.	Russell.
Benares . .	25 30		2,69	3 J.	Prinsep.
Cairo . . .	30 3		1,89	25 T.	Coutelle.
Port Jackson .	33 51	10	1,71	19 T.	Freycinet.
Marseille . .	43 17	46	0,83	5 J.	Gambart.
Toulouse . .	43 36	156	1,00	4 J.	Marqué Victor.
Nismes . . .	43 50	65	0,98	1 J.	Valz.
Alais . . .	44 7	132	0,99	3 J.	D'Hombre Firmas.
Orange . .	44 8		0,85	5 J.	Gasparin.
Chambery .	45 34	267	1,00	18 M.	Billiet.
Gr. Bernhard .	45 42	2491	— 0,046	5 J.	
Clermond - Ferrand . . .	45 46	410	0,94	7 J.	Ramond.
Genf . . .	46 12	407	0,74	3 J.	
Bevers . . .	46 34	1657	0,45		
Bern . . .	46 57	532	0,90	10 J.	Fueter.
Zürch . . .	47 22	405	0,88	1 J.	Horner.
St. Gallen .	47 26	635	0,56	1 J.	
Strafsburg . .	48 35	150	0,88	12 J.	Herrenschneider.
Paris . . .	48 50	65	0,76	12 J.	Bouvard.
Dieppe . . .	49 49	154	0,49	8 J.	Nell de Bréauté.
Maestricht . .	50 51	52	0,57	9 J.	Crahay.
London . . .	51 29	30	0,57	1 J.	
Port Famin .	53 38		0,21	6 M.	King.
Königsberg .	54 42	30	0,20	8 J.	Sommer.
Apenrade . .	55 3	11	0,26	2 J.	Neuber.
Edinburg . .	55 50	125	0,28	3 J.	Forbes.
Christiania . .	59 54		0,55	3 J.	Hansteen.

Digitized by Google

Die Zahlen in obiger Tafel sind die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen; da indess diese Beobachtungen immer nur zu gewissen festgesetzten und höchstens bis auf eine Stunde genäherten Momenten am Tage angestellt wurden, niemals aber genau zu den Zeiten der Maxima und Minima, so lassen sich diese Zeiten wie die Gröfsen der Occillationen, genau genommen, nur aus sämmtlichen nach der Tageszeit geordneten Barometerständen mittelst einer Interpolation finden. Was solche, freilich wegen der oft grofsen Lücken in den Beobachtungen nicht ganz von Willkühr freien Interpolationen ergeben, mag man aus folgender, theils von Hällström (*Pogg. Ann. Bd. VIII u. XI*), theils von Kämtz (*Lehrb. d. Meteorol. Bd. II*) entlehnten Tafel ersehen:

Orte.	Breite.	Höhe. Toisen.	Vormittägiges Minim.	Vormittägiges Maxim.	Nachmittägiges Minim.	Nachmittägiges Maxim.	Unterschied zw. kl. Min. und gr. Max. Millimet.	Unterschied zw. gr. Min. und kl. Max.	Beobachter.
Südsee . .	0	0	3h,7	9h,7	3h,8	9h,8	2,85	2,74	Lamanon.
Südamerika	0	0	3 ,5	9 ,7	4 ,6	10 ,6	2,07	0,72	Humboldt.
Südsee . .	0	0	3 ,6	9 ,4	3 ,8	9 ,9	1,97	1,36	Horner.
Quito . . .	0°13′ S.	1492	3 ,7	10 ,9	5 ,4	9 ,8	2,42	0,54	Humboldt.
Popayan . .	2 26 N.	911	4 ,0	9 ,4	4 ,0	10 ,7	1,93	0,96	Caldas.
Ibagué . . .	4 28	703	3 ,6	9 ,6	4 ,3	10 ,6	2,76	1,05	Humboldt.
Bogota . . .	4 36	1366	3 ,2	9 ,3	3 ,9	10 ,0	2,69	1,40	Boussingault.
Payta . . .	5 6 S.	0	4 ,3	8 ,8	4 ,5	12 ,2	3,78	0,53	Duperrey.
Sierra Leona	8 30 N.	0	6 ,0	11 ,9	5 ,0	11 ,2	2,43	1,00	Sabine.
Cumana . .	10 28	15	3 ,1	8 ,9	4 ,0	10 ,6	2,51	0,61	Humboldt.
Caracas . .	10 31	480	3 ,6	9 ,2	4 ,1	10 ,7	2,62	0,89	dto.
La Guayra .	10 36	5	3 ,0	8 ,6	3 ,6	10 ,3	3,28	0,95	Boussingault.
Lima . . .	12 3 S.	85	3 ,1	8 ,3	3 ,0	9 ,7	3,20	1,34	Humboldt.
Callao . . .	12 3 S.	0	2 ,9	8 ,8	3 ,4	9 ,6	2,72	1,33	dto.
Madras . .	13 4 N.		4 ,1	10 ,1	5 ,4	10 ,1			Goldingham.
Chittledroog	14 11	490	4 ,7	10 ,5	4 ,1	10 ,3	2,37	1,58	Kater.
O-Taïti . .	17 29 S.	0	3 ,0	9 ,2	3 ,7	9 ,5	2,08	4,28	Simonoff.
Südsee . .	18 0	0	4 ,0	9 ,6	4 ,1	10 ,5	1,57	0,93	Horner.
Mexico . .	19 26 N.	1168	4 ,1	9 ,6	4 ,0	10 ,6	2,43	1,23	Humboldt.
Calcutta . .	22 35	0	3 ,4	9 ,8	4 ,7	10 ,5	2,32	0,86	Balfour.
Rio Janeiro	22 54 S.	0	4 ,2	9 ,5	4 ,3	11 ,0	2,58	1,11	Freycinet.
Cairo . . .	30 2 N.		3 ,9	9 ,2	4 ,0	10 ,8			Coutelle.
Padua . . .	45 24	10	4 ,2	10 ,1	4 ,7	10 ,9	0,73	0,36	Chiminello.
München . .	48 8	240	4 ,8	10 ,5	4 ,0	10 ,4	0,73	0,47	Yelin.
Paris . . .	48 50	40	3 ,6	9 ,7	4 ,4	10 ,5	0,84	0,38	Bouvard.
Halle . . .	51 29	96	3 ,4	9 ,5	4 ,2	10 ,2			Kämtz.
Abo . . .	60 27	5	5 ,4	11 ,9	4 ,1	10 ,2	0,44	0,08	Hällström.
Melville Ins.	74 56	0	3 ,2	6 ,7	1 ,3	8 ,8	0,22	0,02	Parry.

Das kleinere Minimum ist in der Regel das nachmittägige, wie das gröfsere Maximum das vormittägige. Umgekehrt verhält es sich nur bei Quito, Sierra Leona, Chittledroog, München, Åbo; und bei Callao, Mexico und Melville-Insel fallen diese beiden Extreme auf den Nachmittag, Alles vermuthlich nur in Folge zu kurzer Beobachtungszeit.

Was die Ursache der täglichen Schwankungen des Barometers betrifft, so ist sie noch nicht hinlänglich ermittelt, indess deutet die Abhängigkeit der Erscheinung von der Tages- und Jahreszeit, so wie die Zunahme ihrer Gröfse nach den Aequatorialregionen hin und überhaupt mit der Temperatur, genugsam darauf hin, dass die wärmende Wirkung der Sonne als die bedeutendste, wenn nicht als die alleinige Ursache zu betrachten sei.

Aufser den täglichen Schwankungen giebt es noch andere periodische Veränderungen im Luftdruck. Unter diesen sind die jährlichen, oder die Schwankungen des monatlichen Mittels des Barometerstandes die bedeutendsten. In und nahe bei den Tropenzonen sind diese Veränderungen am beträchtlichsten und zwar nimmt der Barometerstand von den kälteren nach den wärmeren Monaten fast regelmäfsig ab, wie aus folgender Tafel erhellen mag*).

	Madras. Br. 13° 4′ N.	Benares. Br. 25° 18′ N.	Calcutta. Br. 22° 35′ N.	Macao. Br. 22° 10′ N.	Capstadt. Br. 33° 55′ S.
Januar	337‴,34	334‴,87	337‴,325	340‴,417	337‴,08
Febr.	337 ,18	333 ,76	336 ,998	340 ,007	337 ,24
März	336 ,70	333 ,00	335 ,939	339 ,597	337 ,42
April	335 ,67	331 ,29	335 ,275	337 ,757	338 ,15
Mai .	334 ,37	330 ,26	333 ,288	337 ,627	338 ,84
Juni .	334 ,44	328 ,54	332 ,218	335 ,710	338 ,95
Juli .	334 ,59	328 ,33	331 ,953	335 ,976	339 ,65
August	334 ,75	329 ,51	332 ,511	335 ,976	339 ,15
Septbr.	335 ,10	330 ,69	333 ,716	337 ,889	338 ,69
Octbr.	335 ,54	332 ,63	335 ,264	338 ,899	338 ,69
Novbr.	335 ,79	333 ,83	337 ,510	339 ,642	337 ,53
Decbr.	337 ,11	334 ,90	337 ,631	340 ,740	337 ,52

In den gemäfsigten Zonen unserer Gegenden scheinen die monatlichen Mittelstände des Barometers im Laufe des Jahres sogar zwei Maxima und zwei Minima zu haben, wie aus folgender auf vieljährige Beobachtungen gestützte Tafel hervorgeht**).

*) L. v. Buch in Pogg. Ann. Bd. 15, S. 355 u. Dove's Meteorol. Untersuchungen S. 305.

**) Kämtz Meteorologie Bd. II.

Digitized by Google

	Paris. 1816 — 1826.	Strafsburg. 1806 — 1820.
Januar	335‴,86	333‴,128
Februar	335 ,83	333 ,452
März	334 ,96	332 ,905
April	334 ,49	332 ,449
Mai	334 ,52	332 ,516
Juni	335 ,40	333 ,416
Juli	335 ,09	333 ,168
August	335 ,15	333 ,352
September	335 ,14	333 ,633
October	334 ,30	332 ,981
November	334 ,86	332 ,866
December	334 ,60	332 ,700

Je weiter nach Norden, desto undeutlicher wird diese Periode, doch haben Parry und Scoresby noch in den Polarregionen bemerkt, dass das Barometer im Frühling höher stehe als im Winter.

Die jährlichen Schwankungen des atmosphärischen Drucks werden offenbar, wie die täglichen, durch die Sonne hervorgerufen, nicht vermöge einer directen Anziehung, sondern vermöge ihres wärmenden Einflusses, in Folge dessen allgemeine Luftströmungen entstehen. Dies geht schon daraus hervor, dass die jährlichen Schwankungen in den heifsen Climaten aufs engste mit den regelmäfsigen Winden, den Passaten oder Moussons, verknüpft sind.

Ganz unbekannt, hinsichtlich ihrer Ursache, ist uns dagegen eine andere, mit dem Mondlauf zusammenhängende Bewegung des Barometers. Ihr Daseyn ist lange bezweifelt worden, kann aber nach den neueren Untersuchungen von Schübler, Flaugergues, Eisenlohr und E. Bouvard nicht mehr geleugnet werden *). Mehr als 20jährige Beobachtungen, zu Viviers, Strafsburg, Karlsruhe und Paris, gaben den drei letzteren Meteorologen das Resultat, dass das Barometer am Tage des zweiten Octanten im synodischen Lauf des Mondes am niedrigsten, am Tage des letzten Viertels dagegen am höchsten steht. Der Unterschied zwischen beiden Extremen beträgt nach Flaugergues $1^{mm},44$, nach Eisenlohr 1^{mm}, 38, nach E. Bouvard $1^{mm},025$ (Letzterer hat deren 2 Maxima und 2 Minima gefunden). Auch die Entfernung des Mondes von der Erde hat Einfluss; im Perigäo steht, nach Bouvard, das Barometer um $0^{mm},53$ niedriger als im Apogäo. Wie der Mond diese Veränderungen im Barometerstande hervorbringe, wissen wir, wie gesagt, noch nicht; wir wissen nur so viel, dass es nicht durch eine directe Anziehung auf die Atmosphäre geschieht. Allerdings muss es eine atmosphärische Mondsfluth geben, so gut wie es eine solche Sonnenfluth giebt; allein beide, die sich übrigens täglich äufsern müssten, wie die Meeresfluth, sind nach Laplace's Berechnungen viel zu unbedeutend, als dass sie durch die bis jetzt angestellten Beobachtungen ermittelt werden könnten. Der gröfste Einfluss, den der Mond, vermöge seiner Anziehungskraft, auf die Atmosphäre ausübt, ist ein indirecter, und entspringt, nach jenem grofsen Mathematiker, daraus, dass er den Meeresspiegel, als die allgemeine

*) Pogg. Ann. Bd. XII, S. 308; Bd. XXX, S. 72 u. Bd. XXXV, S. 141 u. 309. — Correspondance mathém. T. VIII, p. 257.

Digitized by Google

Grundfläche der Atmosphäre, zwei Mal täglich hebt und senkt; doch ist auch die daraus entspringende Veränderung im Barometerstande so unbedeutend, dass sie schwerlich merkbar wird.

Unter unregelmäfsigen Schwankungen versteht man solche, die keine bestimmte Periode befolgen. Sie zeigen sich auf der ganzen Erde; doch sind sie nahe beim Aequator weit unbedeutender als bei uns, und nehmen von dort nach den Polen hin immer mehr an Umfang zu. Der monatliche Umfang dieser Schwankungen beträgt im Jahresdurchschnitt zwischen den Tropen 1 bis höchstens 3 Linien, in Rom schon über 7, in Mailand 8, in München über 9, in Paris und Moskau über 10, in Berlin und Hamburg über 11, in London und Kopenhagen, Warschau und Petersburg über 12, in Stockholm über 13, in Edinburg fast 14 und in Christiania fast 15 par. Linien. Er ist nicht gleich zu allen Jahreszeiten, vielmehr am kleinsten im Sommer, und gröfser in den übrigen Monaten. Auch richtet er sich nicht allein nach der geograph. Breite des Orts, sondern auch nach der übrigen Lage desselben; in der Nähe des Meeres ist er immer bedeutender als tief landeinwärts. Diese unregelmäfsigen Schwankungen des Barometers werden hauptsächlich durch schnelleintretende Temperaturveränderungen hervorgerufen, und sie stehen daher mit dem Gange eines im Freien aufgehängten Thermometers in nächster Beziehung. Im Allgemeinen steigt das Barometer, wenn das Thermometer sinkt, und umgekehrt; doch kommen auch Ausnahmen vor, und dann zeigt sich oft, dass die Barometerveränderungen den Thermometeränderungen vorgeeilt sind.

Den entschiedensten Einfluss auf die unregelmäfsigen Aenderungen des atmosphärischen Drucks haben die Winde. Kalte Winde heben das Barometer, warme senken es. Bei uns bringen die nördlichen, und östlichen Winde Kälte, die westlichen und südlichen Wärme; darum sind jene die hebenden, diese die senkenden Winde. In der südlichen Halbkugel und, diesseits des Aequators, an der Ostseite der Continente ist es umgekehrt. Bei ihrem Eintritt äufsern die Winde diesen Einfluss am stärksten, manchmal noch vor ihrem Eintritt, wenn sie an der Windfahne des Orts noch nicht zu spüren sind. Während ihrer Dauer, besonders wenn sie an Stärke nachlassen, nimmt er ab, und so geschieht es, dass das Barometer bei östlichen Winden fällt und bei westlichen steigt. Damit ist denn auch ein Drehen der Winde verknüpft, der östlichen von NO durch O nach SO, die westlichen von SW durch W nach NW, eine Drehungsrichtung, die in unseren Climaten die häufigere ist. Jedem heftigen Sturm geht überdies fast immer ein tiefer Barometerstand voran. Besonders dieses Einflusses der Winde wegen, ist das Barometer ein meteorologisches oder meteoromantisches Instrument, denn, wenn auch örtliche Bildungen von wässrigen Niederschlägen und deren Auflösungen den Druck der Atmosphäre abändern, so sind es doch hauptsächlich die Dampf- und Wolkenmassen, die uns, neben der Wärme, durch die westlichen und südlichen Winde zugeführt und durch die östlichen und nördlichen entzogen werden, denen bei uns die Witterungsverhältnisse im Allgemeinen zuzuschreiben sind. Das Detail dieser Gegenstände gehört in die Meteorologie und macht einen wesentlichen Theil dieser Wissenschaft aus. Eine kurze Erwähnung verdienten diese Erscheinungen aber schon aus dem Grunde, weil ihrentwegen der experimentirende Physiker und Chemiker bei allen Versuchen, bei denen der Druck der Atmosphäre von Einfluss ist, genöthigt wird, den jedesmaligen Stand des Barometers in Obacht zu ziehen.

Digitized by Google

Die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht der Atmosphäre würde, wenn diese vollkommen im Gleichgewicht wäre, auf dem Meeresspiegel am gröfsten seyn und von dort nach oben fortwährend abnehmen, auch würde sie, wenn Temperatur und Feuchtigkeit überall gleich wären, gemäfs dem Mariotteschen Gesetze, genau dem Druck und also dem Barometerstand proportional seyn*). Keins von beiden ist aber in Wirklichkeit genau der Fall. Die Temperatur nimmt wie der Druck von unten nach oben ab, und da beide in entgegengesetzter Weise auf die Dichtigkeit der Luft wirken, ihre Wirkungen auch nicht demselben Gesetze folgen, so kann es leicht geschehen, und geschieht oft wirklich, dass die eine Wirkung über die andere die Oberhand erlangt. Namentlich ereignet es sich oft, dass die dicht über dem Erdboden befindlichen Luftschichten durch diesen stark erwärmt werden, und da sie, vermöge ihrer schlechten Wärmeleitung, diese Wärme nur langsam an die höher liegenden Schichten abtreten, so dehnen sie sich aus und werden specifisch leichter als es mit ihrer Lage verträglich ist. Sie werden daher durch kältere und specifisch schwerere Luftschichten verdrängt und steigen in die Höhe. Aehnlich wirkt der Wasserdampf. Aus beiden Ursachen entspringen die aufsteigenden Luftströme, die eine so grofse Rolle bei den meteorologischen Erscheinungen spielen. Die umgekehrte Ursache, die besonders in den oberen Regionen wirksam seyn muss, bringt die herabsteigenden Strömungen hervor. Wären Temperatur und Wassergehalt immer gleich in der Atmosphäre, so würde das Barometer, neben dem Druck und der Schwerkraft, auch die Dichtigkeit der Luft angeben; da aber jene Elemente nach Ort (ersteres auch nach Zeit) verschieden sind, so müssen diese erst berichtigt werden, bevor man aus den Angaben des Barometers auf die Dichtigkeit der Luft schliefsen kann. Das Manometer giebt dagegen wirklich direct die Dichtigkeit, sobald nur der Einfluss der Temperatur auf dieses Instrument, eine an einem Wagbalken aequilibrirte verschlossene Glaskugel, berichtigt worden ist.

*) Welche Progression die Dichtigkeit der Luft bei diesen Voraussetzungen über und unter der Erdoberfläche befolgen würde, ist aus folgender Tafel zu ersehen:

Höhe über der Erde	Dichtigkeit.	Tiefe unter der Erde.	Dichtigkeit.
0 Meilen	1,0000000	0 Meilen	1,0000
1 »	0,4038479	1 »	2,4775
2 »	0,1634093	2 »	6,1315
3 »	0,0662810	3 »	15,1585
4 »	0,0 2693 0	4 »	37,4363
5 »	0,0109695	5 »	92,3571
6 »	0,0044766	6 »	227,6087
7 »	0,0018306	7 »	445,5089
8 »	0,0007501	8 »	1378,007
9 »	0,0003080	9 »	3385,283
10 »	0,0001267	10 »	8307,686

In etwa $7\frac{1}{2}$ Meilen Tiefe unter der Erde besäfse demnach die Luft schon die Dichte des Wassers, und in etwas über 10 Meilen die des Quecksilbers, wenn das Mariottesche Gesetz für so grofse Drucke gültig bliebe. Letzteres ist indess im hohen Grade unwahrscheinlich; vielmehr ist, der Analogie mit anderen Gasen nach, stark zu vermuthen, dass die Luft, lange ehe sie diese Dichtigkeit erreicht, in den tropfbarflüssigen Zustand übergeht.

Digitized by Google

Die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, d. h. der wohlgeordneten, wird bei Dichtigkeitsbestimmungen aller übrigen Gase zur Einheit angenommen. Unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimetern *) und bei 0° Temperatur wiegt, nach Biot und Arago's Bestimmung, 1 Liter, d. h. 1000 Kubikcentimeter, 1,299075 Gramme. Dasselbe Volum Wasser auf dem Punkt seiner gröfsten Dichtigkeit, d. h. bei 4°,0 C. wiegt 1000 Gramme. Unter den genannten Umständen ist also das specifische Gewicht des Wassers, gegen das der Luft gleich Eins, = 769,778 oder das der Luft, gegen das des Wassers gleich Eins, = 0,001299075. Das Quecksilber bei 0° C. ist 13,598 Mal so dicht als Wasser bei 4°,0 C., folglich 10467,5 Mal so dicht als atmosphärische Luft bei 0^m,76 und 0° C. Wenn die Luft überall diese Dichtigkeit besäfse, so würde ihre Höhe, gemäfs dem Satz von communicirenden Röhren, 10467,5 Mal so grofs, als die der Barometersäule seyn, und also wenn letztere am Meere = 337,8 par. Lin. angenommen wird, 24555 par. Fufs betragen.

Die Temperatur der Atmosphäre ist das Resultat von erwärmenden und erkältenden Einwirkungen, die unausgesetzt neben einander thätig sind, obwohl nach Ort und Zeit in verschiedenem Grade, so dass entweder die einen oder die andern die Oberhand haben. Ohne diese Einwirkungen würde die Atmosphäre nur die Temperatur des Himmelsraum besitzen, welche man auf — 40° bis 50° C. anschlägt. Als erwärmende Ursachen kennen wir hauptsächlich zwei, unmittelbar die Sonne und mittelbar durch sie die Erde. Die Sonne wirkt, indem sie mit dem Licht auch Wärme in strahlender Form aussendet. Von dieser Wärmestrahlung geht ein grofser Theil, man schätzt ihn auf sieben Zehntel, durch die Atmosphäre, ohne direct etwas zu deren Erwärmung beizutragen. Die übrigdrei Zehntel aber erleiden eine Absorption in der Atmosphäre, und erregen in den unteren Schichten eine höhere Temperatur als in den oberen, theils weil sie in jenen stärker als in diesen absorbirt werden, theils weil die unteren Schichten, als die dichteren, eine geringere Wärmecapacität als die oberen, mehr lockeren, besitzen. Die frei durch die Atmosphäre gegangenen sieben Zehntel der Sonnenwärme gelangen zur Erdoberfläche und erwärmen sie. Von dieser Wärme giebt die Erdoberfläche einen Theil durch unmittelbare Berührung, einen andern aber durch Strahlung an die Atmosphäre zurück. Der erstere erstreckt sich nur auf die untersten Luftschichten, der letztere aber geht bis in die obersten Regionen der Atmosphäre und noch darüber hinaus in den Himmelsraum. Bei diesem Durchgang durch die Atmosphäre findet wieder eine Absorption Statt, die nicht nur in den dichteren Schichten eine höhere Temperatur als in den lockeren erregt, wie die der unmittelbaren Sonnenwärme, sondern auch im Ganzen stärker ist als letztere Absorption, da Wärmestrahlen aus dunklen Wärmequellen, wie die Erde ist, reichlicher absorbirt werden als die Strahlen einer leuchtenden Wärmequelle, wie der Sonne. Vermöge dieses dreifachen Vorgangs erlangt nur die Atmosphäre unten eine höhere Temperatur als oben. Indess wirkt hiezu noch eine andere Ursache mit, nämlich die Wärmestrahlung der durch Absorption erwärmten Lufttheilchen. Ohne sie würde die Atmosphäre doch zuletzt in allen Höhen eine gleiche Temperatur bekommen; allein sie führt beständig gegen den kalten Himmelsraum einen grofsen Theil der erlangten Wärme ab, und macht, dass die oberen Luftschichten beständig kälter als die unteren bleiben; sie muss selbst der Erdoberfläche Wärme zuführen, wenn

*) Unter 45° geogr. Breite.

Digitized by Google

diese durch ihre eigene Wärmestrahlung in den Himmelsraum kälter geworden ist als die zunächst über ihr befindlichen Luftschichten. Diese Wärmestrahlung der Lufttheilchen und diejenige der Erdoberfläche, welche frei durch die Luft in den Himmelsraum dringt, sind unter den erkältenden Einwirkungen auf die Atmosphäre die beiden allgemeinsten.

Wirkten die beiden erwärmenden Ursachen immer und überall mit gleicher Kraft und wäre zugleich die Atmosphäre eine starre Masse von constanter Durchsichtigkeit, so würde die Vertheilung der Temperatur in derselben eine unveränderliche und sehr regelmäfsige seyn; sie würde blofs in senkrechten Richtungen ungleich seyn, ohne je darin eine Schwankung zu zeigen. Allein weder die Einwirkungen auf die Atmosphäre, noch der Zustand und die Beschaffenheit derselben, sind überall und immer gleich. Die Sonne zunächst kann zwar an sich als eine unveränderliche Wärmequelle angesehen werden, obwohl doch in Jahrhunderten und selbst in kürzeren Perioden, mit dem Erscheinen und Verschwinden sogenannter Sonnenflecke und Sonnenfackeln, Veränderungen in ihrer Intensität eintreten mögen, allein ihre Wirkung ist durch Verschiedenheit in Neigung der Strahlen und in Länge der Tagesbögen (wodurch einerseits die Menge der auf eine gewisse Fläche fallenden Strahlen und die Länge des von ihnen in der Atmosphäre zurückgelegten Weges, also die Intensität dieser Strahlen, so wie andererseits die Dauer ihrer Wirkung abgeändert werden) sehr verschieden, sowohl nach der geographischen Breite, als auch, für eine und dieselbe, Breite nach Tages- und Jahreszeit. Dann ist zweitens die Erde oder vielmehr ihre Oberfläche eine veränderliche Wärmequelle, deren Temperatur von der veränderlichen Sonnenwirkung hervorgerufen wird. Aus beiden Gründen entsteht nicht nur, neben der Temperaturverschiedenheit in senkrechter Richtung, eine andere in der Richtung der Meridiane, sondern auch an einem und demselben Orte ein dem täglichen und jährlichen Gange der Sonne entsprechendes Schwanken derselben.

Hiezu kommt noch, dass die Atmosphäre, statt eine starre Masse zu seyn, eine grofse Beweglichkeit in ihren Theilchen besitzt. In Folge dieser Eigenschaft haben die ungleichen Erwärmungen noch die secundäre Wirkung, dass sie Strömungen oder Winde hervorrufen. Namentlich am Boden wird die Luft häufig stärker erwärmt und ausgedehnt als mit dem Gleichgewichtszustande in Bezug auf die oberen Schichten verträglich ist, und so entstehen aufsteigende Ströme, die von den Seiten her durch dichtere Luft aus kälteren Gegenden ersetzt wird. Solche aufsteigende Luftströme bilden sich überall am Tage, und stärker im Sommer als im Winter; allein besonders mächtig sind sie in den Aequatorialregionen, wo die zur Mittagszeit nahe lothrechten Sonnenstrahlen ihre volle Kraft entfalten können. Durch diese immerwährenden Aequatorialströme, die, nachdem sie sich erhoben haben, gegen die Pole der Erde abfliefsen, und von dort durch kältere Luft ersetzt werden, entsteht eine allgemeine Circulation in der Atmosphäre, welche nothwendig die entstandenen Temperatur-Unterschiede theilweise ausgleichen muss.

Stände indess die directe Erwärmung der Erdoberfläche nur überall in einem festen Verhältnisse zur Sonnenwirkung, so würde doch die Temperatur der Atmosphäre noch eine sehr gesetzmäfsige Vertheilung und Schwankung darbieten; sie würde blofs nach geographischer Breite, nach Höhe über dem Meere, nach Tages- und Jahreszeit verschieden seyn. Allein die Temperatur, welche ein Stück der Erdoberfläche durch die Sonnenstrahlen erlangt, hängt nicht blofs von der directen Wirkung die-

Digitized by Google

ser Strahlen ab, sondern wesentlich auch von der Beschaffenheit des Bodens und von der örtlichen Lage. Ein trockener dürrer Sandboden wird stärker erhitzt als ein feuchter Wiesengrund oder eine Waldfläche, ein dunkles Gestein stärker als ein helles, eine tiefliegende Ebene stärker als ein hohes Gebirge, überhaupt das Land stärker als das Meer. Diesen örtlichen Ungleichheiten in der Erwärmungsfähigkeit, die mit dem Wärme-Ausstrahlungsvermögen im geraden Verhältnisse stehen, treten noch die Störungen hinzu, welche das Meer veranlasst, dadurch, dass es, als eine in seinen Theilen bewegliche Masse, durch die in Richtung der Meridiane ungleiche Erwärmung in Strömungen geräth, und auf diese Weise, ähnlich der Atmosphäre, die Temperaturunterschiede theilweise ausgleicht. Alle diese Vorgänge wirken auch wieder insofern auf die Atmosphäre zurück, als sie die Richtung und Stärke der allgemeineren Luftströme abändern und eine grofse Zahl mehr oder weniger örtlicher hervorrufen.

Vollends verwickelt werden die Temperaturverhältnisse der Atmosphäre endlich noch durch die Verdunstungsfähigkeit des Wassers. Nicht nur, dass überall, wo Wasser verdampft, Wärme verschluckt wird, und wo der gebildete Dampf sich niederschlägt, eine Entbindung von Wärme stattfindet, wird auch durch die Anwesenheit des Wasserdampfes die Durchsichtigkeit der Atmosphäre aufs mannigfaltigste getrübt, und dadurch die erwärmenden Wirkungen der Sonne und der Erde, so wie die erkältenden des Wärmestrahlens der Erde und der Luftschichten, in hohem Grade abgeändert. Am Tage mäfsigt eine dicke Wolkenschicht die Temperatur, indem sie nur einen geringen Theil der Sonnenwärme durchlässt, den gröfseren aber reflectirt oder absorbirt; bei Nacht dagegen wirkt sie erwärmend, indem sie die unteren Luftschichten und die Erdoberfläche verhindert, Wärme gegen den Himmel auszustrahlen. Im Ganzen geht also die Wirkung einer Bedeckung oder Trübung der Atmosphäre dahin, die Temperatur gleichförmiger oder ihre Schwankungen geringer zu machen. Orte, die, wegen der Nähe des Meeres, oder wegen des Vorwaltens von dorther kommender Winde, häufig bedeckte Luft haben, zeigen deshalb in allen ihren Temperaturverhältnissen geringere Extreme als andere, die, obwohl unter derselben geographischen Breite, aber mitten im Continent liegend, eines mehr heiteren Himmels geniefsen.

Alle diese secundären Wirkungen tragen dazu bei, die ursprüngliche Vertheilung und Schwankung der Temperatur in der Atmosphäre zu verwischen, und sie mehr oder weniger von der allgemeinen Configuration und Beschaffenheit der Länder abhängig zu machen. An ein allgemeines Gesetz für die Temperaturerscheinungen der Atmosphäre ist daher für jetzt und muthmafslich auch für immer nicht zu denken; alles, was bisher erreicht worden, besteht darin, dass man aus den sehr zahlreich angestellten Beobachtungen einige partielle Gesetze oder empirische Regeln abgeleitet hat.

Die Temperatur der Atmosphäre kann unter zweifachem Gesichtspunkte aufgefasst werden, erstlich indem man sie an einem und demselben Orte für verschiedene Zeitpunkte oder Zeitabschnitte in Betracht zieht, oder zweitens indem man sie an verschiedenen Orten für gleiche Zeitpunkte oder Zeitabschnitte mit einander vergleicht. In beider Beziehung ist man jedoch auf Orte von geringer Höhe über dem Meere oder wenigstens über dem Erdboden beschränkt. Von der Temperatur der freien Atmosphäre hoch über dem Boden wissen wir nur wenig, durch vereinzelte, in Luftballonen angestellte Beobachtungen.

Digitized by Google

Mit den Beobachtungen an einem und demselben Orte bezweckt man entweder die Mittelwerthe oder die mittleren Schwankungen der Temperatur der Stunden, der Tage, der Monate, der Jahreszeiten, der ganzen Jahre oder noch längerer Zeiträume kennen zulernen. Beide Elemente erfährt man, besonders in den aufserhalb der Tropenzone liegenden Gegenden, wo die Schwankungen meist immer grofse Unregelmäfsigkeiten darbieten, nur dadurch, dass man die Beobachtungen in verhältnissmäfsig kurzen Intervallen eine lange Zeit fortsetzt. Je näher der Ort den Polen liegt und je kürzer der Zeitraum ist, für welche man jene Elemente bestimmen will, desto öfter und länger muss beobachtet werden.

Vom nächsten Interesse ist das erste Element, nämlich die mittlere Temperatur eines der genannten Zeitabschnitte, hauptsächlich die der Monate, der Jahreszeiten und der ganzen Jahre, weil sie als Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Klima eines Ortes dienen. Für diese Zeitabschnitte findet man die mittlere Temperatur aus der der Tage, obwohl die letztere nicht nothwendig gekannt zu seyn braucht, um erstere zu erfahren, um so weniger, je länger der Zeitabschnitt ist. Man kann z. B. die Mitteltemperatur des Jahres bestimmen, ohne die der Monate und Tage zu kennen; zu der der Monate ist jedoch schon wenigstens eine angenäherte Kenntniss von der der Tage erforderlich. Die Mitteltemperatur eines Tages würde, streng genommen, nur gefunden, wenn man das Thermometer den ganzen Tag hindurch in kleinen und gleich-abständigen Zeitpunkten, z. B. wenigstens von Stunde zu Stunde, beobachtete, sämmtliche Temperaturen addirte und durch die Anzahl der Beobachtungen dividirte. Eine solche Beobachtungsweise unausgesetzt fortzuführen, wäre indess, für eine einzelne Person, nur mit besonders eingerichteten Thermometrographen möglich, welche die Temperatur für jeden festgesetzten Zeitpunkt des Beobachters anmerkten. Man hat jedoch dergleichen Beobachtungen kürzere Zeit, ja, mit Hülfe mehrer Personen, sogar Jahre lang fortgesetzt, um daraus Regeln abzuleiten, die mittlere Temperatur des Tags aus wenigen Ablesungen zu finden. Solche Beobachtungen sind angestellt zu Padua von Chiminello, in Fort Leith von den Officieren der dortigen Besatzung, zu Salz-Uffeln von R. Brandes, zu Mühlhausen von Graeger, auf Nowaja-Semja Pachtussow und Ziwolka, auf Boothia felix von Cap. Ross, zu Madras von Goldingham und zu Plymouth (fünf Jahre lang stündlich) von dortigen Hafenbeamten *).

Es ist besonders die Mitteltemperatur des Tages, im monatlichen Durchschnitt genommen, auf welche man, zum Behufe der Bestimmung der Mitteltemperatur eines ganzen Monats, hiebei sein Augenmerk gerichtet hat, denn für einen einzelnen bestimmten Tag findet man, mit Genauigkeit, die mittlere Temperatur schwerlich anders als durch das Mittel aus stündlich angestellten Beobachtungen.

Zur Bestimmung der mittleren Temperatur des Tages, im monatlichen Durchschnitt, aus wenigen Beobachtungen sind verschiedene Vorschriften gegeben, die man in zwei Klassen zerfällen kann, in empirische oder solche, die das Gesuchte aus dem arithmetischen Mittel zweckmäfsig gewählter Beobachtungen zu finden lehren, und in theoretische oder solche, die dazu rationelle Rechnungen erfordern.

Unter den Vorschriften der ersteren Art ist die bequemste und zu-

*) Pogg. Ann. Bd. 42, S. 630; Bd. 43, S. 336; Bd. 46, S. 668; Bd. 51 E, S. 192; und Dove's Repert. der Phys. Bd. III, S. 342.

Digitized by Google

gleich gebräuchlichste die von A. v. Humboldt empfohlene, nach der man das arithmetische Mittel aus den täglich am Thermometrographen (S. diesen Artikel) abgelesenen Maximis und Minimis nimmt. Weniger bequem, jedoch vielleicht genauer ist das arithmetische Mittel aus den Beobachtungen zur Zeit des Sonnenaufgangs und um 2 Uhr Nachmittags, ferner das aus Beobachtungen um 4 Uhr Morgens und 4 Uhr Abends, oder 10 Uhr Morgens oder 10 Uhr Abends; andere gleichnamige (homonyme) Stunden geben ein unrichtiges Resultat. Will man drei Mal täglich beobachten, so sind 8 Uhr Morgens, 4 und 12 Uhr Abends oder 7 Uhr M., 2 und 9 U. A. die geeignetsten Stunden. Ein noch genaueres Resultat erhält man durch vier Beobachtungen um 4 und 10 Uhr Vormittags und 4 und 10 Uhr Abends. Selbst eine einzige Beobachtung am Tage, nämlich zur Zeit des Sonnenuntergangs, kann eine leidliche Bestimmung geben.

Vorschriften der zweiten Art sind von Tralles, Posselt, Hällström, Bouvard, Kämtz gegeben, doch kann ihre Auseinandersetzung hier keinen Platz finden *).

Hat man auf eine oder die andere Weise die Mitteltemperatur der Tage aus Beobachtungen bestimmt, so findet sich natürlich die der Monate durch das arithmetische Mittel derselben. Einen genäherten Werth für die Mitteltemperatur eines Monats erhält man auch schon durch das arithmetische Mittel aus dem Maximum und Minimum des ganzen Monats.

Die Mitteltemperatur des Jahres ergiebt sich aus der der einzelnen Monate. Will man sie indess blofs für sich kennen lernen, so reicht es hin (wenigstens für unsere Breiten), dass man täglich um 9 Uhr Morgens oder um 8 Uhr Abends beobachte, und aus allen Ablesungen das Mittel nehme; das Resultat kommt etwa bis auf einen halben Grad der Wahrheit nahe. Genauer ist, nach Brewster's Bemerkung, das Mittel aus Beobachtungen an irgend einem Paar homonymer Stunden, vorzüglich 10 Uhr Morgens und 10 Uhr Abends oder 11 M. und 11 U. Ab.; doch kann man, wohl verstanden, weder auf die eine noch auf die andere Weise die mittlere Temperatur einzelner Monate mit Genauigkeit finden. Ferner lässt sich, wie Hr. v. Humboldt durch zahlreiche Erfahrungen aus allen Breiten gezeigt hat, die Mitteltemperatur des Jahres aus der eines einzigen Monats finden, nämlich der des Octobers. Hat man die letztere auf eine der angegebenen Weisen ermittelt, so besitzt man damit auch die erstere. Ein sehr genaues und ganz bequemes Verfahren zur Auffindung der mittleren Jahrestemperatur besteht endlich darin, dass man ein Thermometer, welches durch Einschliefsung in eine bedeutende Masse von schlechter Wärmeleitung, z. B. ein in der Luft aufgehängtes Fass Sand, sehr träge gemacht hat, täglich einmal oder wöchentlich ein paar Mal beobachtet **).

---

*) Man findet sie sämmtlich zusammengestellt in Pogg. Ann. Bd. 42, S. 630.

**) S. Pogg. Ann. Bd. IV, S. 417. — In älteren Zeiten begnügte man sich auch wohl mit dem arithmetischen Mittel aus dem Maximum und Minimum im ganzen Jahre; allein dies Verfahren kann jetzt nur für solche Orte gebilligt werden, die man, wie etwa die in der Nachbarschaft der Pole oder auf den Gipfeln hoher Berge, nicht anders als unter grofsen Zurüstungen zu allen Jahreszeiten besuchen kann. — Empfehlenswerther, wenngleich etwas kostbar ist das früher von Brewster und Grassmann empfohlene, und in neuerer Zeit vom Uhrmacher Jürgensen in etwas veränderter Form zur Ausführung gebrachte Hülfsmittel, nämlich eine Uhr, welche, mittelst eines eigends für Temperaturveränderungen sehr empfindlich gemachten Pendels oder Balanciers,

Digitized by Google

Auf welche Weise man auch die Mitteltemperatur des Jahres bestimmt habe, so liefert sie doch, sobald man sich mit Einem Jahre begnügt, noch nicht die wahre Mitteltemperatur der Luft an einem Ort der Erdoberfläche, da ein Jahr in dieser Beziehung immer etwas und zuweilen nicht unbedeutend verschieden ist von einem andern. Besonders ist dies der Fall in höheren Breiten. Je näher der Ort den Polen liegt, desto mehr schwankt die Mitteltemperatur von Jahr zu Jahr. In Paris betrug sie in den Jahren 1806 und 1822 + 12°,1 C., im Jahre 1816 dagegen nur 9°,4 C., in den zehn Jahren von 1806 bis 1815 war sie durchschnittlich 10°,68, in den folgenden zehn Jahren 1816 bis 1826 dagegen 10°,91, und im Mittel aus allen 21 Jahren 10°,80 C. Das Mittel aus den beiden Jahren der Extreme in diesem Zeitraume, nämlich von 1806 oder 1822 und 1816 giebt 10°,75 C., nahe denselben Werth. Man sieht hieraus, dass schon in unseren Breiten selbst ein Zeitraum von zehn Jahren noch nicht zureicht, die Mitteltemperatur der Luft eines Orts bis auf ein Zehntel eines Centesimalgrades mit Sicherheit zu bestimmen; ein noch längerer Zeitraum ist also unter höheren Breiten erforderlich. Dasselbe gilt in noch gesteigertem Maafse von der Mitteltemperatur der Jahreszeiten, der Monate oder gar der Tage, da, was die Vertheilung der Wärme betrifft, ein Jahr noch ungleich mehr von einem andern abweicht als in Bezug auf seine Mitteltemperatur. Man kann wohl sagen, dass, wenn in unsern Breiten zehn Jahre zur genauen Bestimmung der wahren Mitteltemperatur eines Orts erforderlich sind, 120 Jahre erfordert werden, um die Mitteltemperatur desselben für einzelne Monate, besonders die Wintermonate, ebenso genau festzusetzen.

Die Bestimmung der mittlern Lufttemperatur verschiedener Orte macht eine Hauptaufgabe der Meteorologie aus, und ist daher, seitdem dieser Zweig der Physik einen wissenschaftlichen Charakter angenommen hat, vielfach der Gegenstand anhaltender Beobachtungen gewesen. Wo nur die Civilisation festen Fufs gefasst hat, oder wo nur Naturforscher Gelegenheit hatten, längere Zeit zu verweilen, sind zu diesem Zwecke Thermometer-Beobachtungen angestellt worden. Die Zahl der Orte, für welche man auf solche Weise das genannte Element zu ermitteln gesucht hat, ist so grofs, dass eine Mittheilung der erlangten Resultate bei weitem die Gränzen und den Zweck dieses Werkes überschreiten würde *). Wir begnügen uns daher hier mit der Bemerkung, dass, wenngleich ein bedeutender Theil der Resultate der erforderlichen Zuverlässigkeit entbehrt, indem entweder die Beobachtungen einen zu kurzen Zeitraum umfassten, oder die Thermometer nicht die erforderliche Genauigkeit besafsen, oder nicht hinlänglich geschützt gegen störende Einwirkungen aufgehängt waren, oder endlich, was noch häufiger ist, nicht zu den rechten Tagesstunden abgelesen wurden, doch schon durch die Gesammtmasse dieser Beobachtungen eine sehr genäherte Kenntniss über die Vertheilung und Schwankung der Wärme in der Atmosphäre an der Erdoberfläche erlangt worden ist, welche erlaubt, die Hauptgesetze derselben mit einem bedeutenden Grad von Sicherheit festzustellen.

Ein Hauptresultat derselben ist: dass die Mitteltemperatur, sowohl

---

durch ihren Gang die mittlere Temperatur des Jahres und überhaupt eines jeden beliebigen Zeitabschnitts angiebt. S. Pogg. Ann. Bd. 39, S. 524.

*) Das vollständigste Verzeichniss der bis jetzt bestimmten Mitteltemperaturen findet man im 4ten Bande des Dove'schen Repertorium der Physik durch Mahlmann zusammengestellt.

igitized by Googl

des Jahrs als der Jahreszeiten, zwar im Allgemeinen vom Aequator zu nach den Polen hin abnimmt, aber nicht unter allen Meridianen in einem gleichen Verhältniss, so dass sie zugleich von der geographischen Breite und der geographischen Länge abhängt. Eine Folge hievon ist, dass wenn man die Orte gleicher Wärme durch Linien mit einander verbindet, diese Linien nicht den Parallelkreisen parallel laufen, sondern gegen sie geneigt sind und von der Kreisgestalt abweichen. Die Linien gleicher mittlerer Jahrestemperatur, Isothermen genannt, biegen sich über den Westhälften beider grofsen Erdvesten und den daran gränzenden Theil der Weltmeere viel weiter nach den Polen als über den Osthälften derselben, so dass z. B. Europa und das westliche Nordamerika eine beträchtlich höhere Mitteltemperatur besitzt, als, unter gleicher Breite, das Innere von Asien oder das östliche Nordamerika, und das Minimum dieser Temperatur nicht mit dem Nordpol zusammenfällt, sondern sich an zwei Punkten (sogenannten Kältepolen) einstellt, von denen der eine an den Nordküsten Asiens und der andere an denen Amerika's liegt.

So hat Peking (unter 39° 54′ N. B.) eine Mitteltemperatur von 12°,7 C, dagegen Rom, obwohl etwas nördlicher gelegen (unter 41° 54′ N.) schon eine von 15°,5. — Fort Vancouver, an der Westküste Amerika's un- 45° 38′, geniefst einer mittleren Wärme von 12°,8′ C., Montreal unter fast derselben Breite (45° 31′ N.), in Canada, an der Ostküste dieses Continents, dagegen nur einer von 7°,6.

Eine ähnliche Abweichung zeigen die Linien gleicher Sommer- und gleicher Winterwärme (Isotheren und Isochimenen). Unter gleichen geographischen Breiten rücken die ersteren über den Osthälften der Continente viel weiter nach Norden, und die letzteren viel weiter nach Süden als über den Westhälften, oder anders gesagt, jene haben heifsere Sommer und kältere Winter als diese. Dieselbe Erscheinungen wiederholen sich auch bei dem Innern der Continente im Gegensatz zu den Küsten und Inseln, sie bedingen die Verschiedenheit des Continentalklima vom Küsten- oder Seeklima, von denen letzteres durch kühlere Sommer und mildere Winter, also durch geringere Extreme, als ersteres ausgezeichnet ist.

Belege hiezu sind folgende Angaben:

	Geogr. Breite.	Mitteltemperatur des Jahres.	Winters.	Sommers.
Petersburg	59° 56′	+ 4°,0 C.	— 7°,4 C.	+ 16°,1 C.
Christiania	59 55	+ 5 ,3	— 3 ,7	+ 15 ,8
Edinburg	55 58	+ 8 ,4	+ 3 ,5	+ 14 ,1
Moskau	55 45	+ 3 ,3	— 10 ,5	+ 16 ,9
Dublin	53 21	+ 9 ,6	+ 4 ,0	+ 15 ,3
Barnaul	53 20	+ 1 ,7	— 14 ,6	+ 16 ,6

Die weitere Ausführung dieser Betrachtungen gehört in die Meteorologie. Wir wollen hier daher nur noch darauf aufmerksam machen, dass die bei solchen Vergleichen, sowie überhaupt bei Construction der Linien gleicher Wärme in Betracht gezogenen Orte eigentlich auch in gleicher Höhe über dem Meere liegen müssten, was aber nicht immer der Fall ist und seyn kann.

Digitized by Google

Ueber die Temperatur in den oberen Schichten der freien Atmosphäre sind wir noch ganz im Ungewissen. Wir besitzen hierüber nur eine zuverlässige Reihe von Beobachtungen, die, welche Gay-Lussac auf seiner aërostatischen Reise am 16. Sept. 1804 anstellte; sie steht indess zu isolirt, um das Gesetz der Temperatur-Abnahme mit der Höhe daraus ableiten zu können. Unten in Paris war die Temperatur 30°,8 C., in 3580,0 Toisen Höhe dagegen nur — 9°,5. Nimmt man an, was das einfachste ist, die Temperatur-Abnahme sey eine gleichförmige, so kommen 89,3 Toisen Erhebung auf einen Centigrad. Die meisten der übrigen Beobachtungen sind auf Bergen oder Hochebenen in geringer Höhe über dem Boden angestellt, und können alle wegen der Nähe des Bodens keinen Aufschluss über die Temperatur mitten im freien Luftraum geben; auch weichen ihre Resultate, nach geographischer Breite und ähnlicher Lage der Punkte, nach Jahreszeit und Witterung bedeutend von einander ab, in einigen Fällen in dem Verhältniss 1 : 2 und darüber. Es lässt sich nur so viel aus ihnen abnehmen, dass unter solchen Verhältnissen zu 1°C. Temperatur-Abnahme im Winter 80 und im Sommer 110 Toisen Erhebung nöthig sind, vorausgesetzt, dass die Temperatur nach arithmetischem Verhältnisse mit der Höhe abnehme. Diese Abnahme, obwohl die einfachste, ist sicher nicht die richtige; im Gegentheil steht zu glauben, dass die Temperatur desto langsamer abnehme, je gröfser die Höhe ist. Auch steht zu vermuthen, dass alle Temperatur-Schwankungen in grofsen Höhen geringer seyen als unten am Boden.

2. Chemische Beschaffenheit.

Das Material, welches die Atmosphäre unseres Erdkörpers bildet, ist nicht, wie man früher glaubte, ein einfaches Gas, sondern ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasserdampf und geringen Mengen anderer Gase und Dämpfe, die theils bei vulkanischen Vorgängen, theils bei den Processen der organischen Natur, theils endlich durch die Kunst des Menschen, bei industriellen Operationen, entwickelt werden. Die letzteren Bestandtheile, zu welchen man noch die im Zustand grofser Zertheilung mechanisch schwebenden Substanzen zählen kann, sind indess sowohl ihrer sehr geringen Menge als ihres meist örtlichen Vorkommens wegen, nur als zufällige zu betrachten. Es bleiben also als Hauptbestandtheile nur die vier zuerst genannten übrig, und selbst von diesen finden sich die Kohlensäure und der Wasserdampf in verhältnissmäfsig so geringen und veränderlichen Antheilen, dass man auch sie, unter gewissem Gesichtspunkte, nicht als wesentlich anzusehen pflegt. Im engeren Sinne des Worts versteht man unter »atmosphärischer Luft« oder schlechthin »Luft«, blofs das Gemeng von Stickstoff und Sauerstoff; wenigstens ist es dieses, dessen Dichtigkeit bei Bestimmung der Dichtigkeit anderer Gase und Dämpfe als Einheit zum Grunde gelegt wird.

Die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu ermitteln, ist, seit der Entdeckung des Sauerstoffgases, vielfach der Gegenstand der Untersuchung gewesen. Scheele, Priestley, Cavendish, H. B. Saussure, Volta, De Marti, Spallanzani, Berger, Configliachi, Dalton, H. und E. Davy, Biot, Gay-Lussac, v. Humboldt, Brunner, Th. Saussure u. A. haben die Luft unter den mannigfachsten äufseren Umständen zerlegt, und, durch Anwendung sehr verschiedener Methoden, zur Abzweigung einer eigenen Lehre, Eudiometrie genannt, Veranlassung gegeben. Hier sollen von diesen Untersuchungen

Digitized by Google

nur die Resultate angeführt werden; die Auseinandersetzung der angewandten Methoden möge dem Artikel Eudiometrie vorbehalten bleiben.

Sauerstoffgehalt der Luft. Die zuverlässigeren Untersuchungen stimmen darin überein, dass die atmosphärische Luft nahezu 21 Hundertel ihres Volums an Sauerstoff und folglich 79 Hundertel Stickgas enthalte. Zu diesem Resultat gelangten unter Andern Gay-Lussac und A. v. Humboldt, als sie die Luft, welche sie im November und December 1804 sowohl bei kaltem und trockenem, als bei gemäfsigtem und regnigtem Wetter, sowie bei verschiedenen Winden, mitten auf der Seine in Paris aufgefangen hatten, im Wasserstoff-Eudiometer zerlegten. Bei 29 Versuchen, an eben so vielen Tagen angestellt, betrug das Maximum des gefundenen Sauerstoffgehalts 21,2, das Minimum 20,9 und das Medium 21 Volumsprocente *).

Dasselbe Resultat erhielt Th. de Saussure, dreifsig Jahre später, mit der Luft bei Genf, mittelst Anwendung eines ganz anderen und vielleicht genaueren Hülfsmittels, nämlich durch Schütteln der Luft mit gekörntem und angefeuchtetem Blei **). Zur Beurtheilung dieser Analysen, wozu die Luft theils mitten auf dem Genfer See, theils zu Chambeisy, auf einer Wiese eine Lieue von Genf aufgefangen worden, stehe hier das Detail derselben:

Ort.	Tag. 1836.	Wetter und Wind.	Sauerssoff-gehalt.
See	Juli 18.	ruhig, heiter	21,08
Chambeisy . . .	Aug. 3.	heiter, schwacher NO	20,98
dto. . . .	» 16.	heiter, mäfsiger SW	21,03
dto. . . .	» 25.	heiter, schwacher NO	21,03
dto. . . .	» 27.	regnigt, sehr heftiger SW	21,13
dto. . . .	» 27.	dto. dto. dto.	21,15
dto. . . .	Sept. 13.	heiter, schwacher NO	21,08
See	» 13.	dto. dto. dto.	21,09
Chambeisy . . .	Nov. 5.	bedeckt, ruhig	20,98
dto. . . .	» 21.	bedeckt, heftiger NO	21,086
dto. . . .	Dec. 13.	ruhig, neblig	21,006
dto. . . .	» 24.	bedeckt, heftiger NO	21,1
dto. . . .	» 28.	heiter, heftiger NO	21,0
See	» 29.	hell, bedeckt, schwacher SW	21,04
		Mittel	21,05

Auch die Luft aus grofsen Höhen hat kein anderes Resultat geliefert. Gay-Lussac fand in der von ihm auf seiner aërostatischen Reise in 21430 par. Fufs Höhe gesammelten Luft nahezu eben so viel Sauerstoff als in der von Paris; und dieselbe Zusammensetzung zeigte die Luft auf dem Antisana (16640 par. Fufs Höhe) nach A. v. Humboldt, auf dem Mont-Cenis (6170 p. F.), nach Gay-Lussac und A. v. Humboldt, auf dem Monte Legnone (8130 p. F.) nach Configliachi, so wie auf mehren andern Gipfeln der Alpen und des Jura nach Biot und Berger ***). Auch bestätigten dies die Versuche, welche neuerlich Brunner mittelst

*) Gilb. Ann. Bd. 20, S. 38.

**) Pogg. Ann. Bd. 38, S. 171.

***) Gilb. Ann. Bd. 19, S. 412; Bd. 20, S. 33; Bd. 26, S. 101. — Schwgg. Journ. Bd. I, S. 144. — Journ. de phys. T. XVI, p. 373. — Voyage A. v. Humboldt T. I, p. 311.

Digitized by Google

einer ihm eigenthümlichen Anwendungsweise des Phosphor auf dem 8020 par. Fuſs hohen Faulhorn angestellt hat. Vierzehn Analysen, in der Mitte des Juli unternommen, lieferten einen Sauerstoffgehalt von 20,75 bis 21,11 oder im Mittel von 20,915 Volumprocenten *).

Selbst über Sümpfen und in Räumen, wo viele Menschen athmeten, hat man die Luft nicht ärmer an Sauerstoff gefunden, so namentlich Configliachi über bewässerten Reifsfeldern, Séguin, Gay-Lussac und A. v. Humboldt in gefüllten Theatern, E. Davy in Hospitälern, Th. v. Saussure früh Morgens in einem Schlafzimmer **).

Alle diese Untersuchungen lehren demnach, dass die atmosphärische Luft unter den verschiedensten Umständen nahe aus 21 Volumen Sauerstoff und 79 Volumen Stickgas bestehe, folglich, die Kohlensäure und den Wasserdampf abgerechnet, eine constante Zusammensetzung besitze. Ob indess diese Zusammensetzung in voller Strenge an allen Orten gleich sey und für alle Zeiten gleich bleibe, ist eine Frage, deren Beantwortung der Zukunft anheim gestellt werden muss. Die bisherigen eudiometrischen Analysen sind trotz der Geschicklichkeit der Experimentatoren, offenbar nicht so genau, dass sie ein Zehntel Volumprocent des Sauerstoffgehalts verbürgen könnten, und ein Zehntel, ja schon ein Hundertel Procent ist eine wirklich riesenhafte Gröfse.

Um dieses einzusehen, bedarf es nur einer Berechnung der Masse der Atmosphäre und desjenigen Quantums Sauerstoffs, welches die gesammte Menschheit durch Athmen davon verbraucht.

Wenn die Atmosphäre überall die Dichtigkeit hätte wie an der Meeresfläche, so würde sie, wie S. 553 erwähnt, eine Höhe von 24555 par. Fuſs besitzen. Darin ist der Wasserdampf eingeschlossen. Wir wollen also, um nicht zu übertreiben, die Höhe der Atmosphäre in runder Zahl nur auf eine geographische Meile, d. h. 22843 par. Fuſs setzen. Nehmen wir ferner die Erde als eine Kugel von 860 solcher Meilen Halbmesser an, so ergiebt sich das Volum der trockenen Atmosphäre = 9307500 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 210 Meilen Seite, und die 21 Procent Sauerstoff sind = 1954570 Kubikmeilen, d. h. gleich einem Kubus von etwa 125 Meilen Seite.

Ein erwachsener Mensch verzehrt an Sauerstoff, nach den Angaben von Lavoisier und Davy, in 24 Stunden, etwa 45000 par. Kubikzoll = 26,04 par. Fuſs, im Jahre also 9505,2 Kubikfuſs. Die gesammte Menschheit, zu 1000 Millionen angeschlagen, verbrauchte hienach in einem Jahre = 9505200000000 Kubikfuſs, mithin, da eine Kubikmeile = 11919500000000 Kubikfuſs, nicht mehr als 0,7975 oder nahe acht Zehntel einer Kubikmeile. Lebten immer 1000 Millionen erwachsener Menschen auf der Erde, und könnten sie den jetzt vorhandenen Sauerstoff bis auf das letzte Atom verzehren, so würde dieser für 2451000 Jahren ausreichen. Wäre auch seit Adams Zeiten immerfort diese Anzahl Menschen da gewesen, so würde sie doch nur $\frac{1}{401}$ des jetzigen Sauerstoffgehalts verbraucht haben, d. h. eine Gröfse, die sich allen unseren bisherigen Analysen entzieht. Ein einziges Zehntelprocent der Atmosphäre reicht hin, das gesammte Menschengeschlecht auf 10000 Jahre mit Sauerstoff zu versorgen.

---

*) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 15.

**) Ann. de Chim. T. 89, p. 251. — Schweig. Journ. Bd. 1, S. 144. — Gilb. Ann. Bd. 20, S. 88. — Bibl. univ. T. 1, p. 218.

Digitized by Google

Aus dieser Rechnung erhellt, dass in der That sehr grofse Mengen Sauerstoff verschwinden oder hinzutreten können, ohne dass wir es durch unsere Analysen nachzuweisen im Stande sind. Indess ist andererseits gewiss, dass, neben dem, was die Menschen verbrauchen, noch ungeheure Quantitäten durch das Athmen der gesammten Thierwelt, durch Verbrennungsprocess und sonstige Oxydationen verloren gehen, und, obwohl wir diese Quantitäten nicht zu schätzen vermögen (betrügen sie das hundertfache von der durch die Menschen verbrauchten, so würde in 1000 Jahren etwa 1 Procent Sauerstoff verloren gehen), so ist doch glaublich, dass mit der Zeit ein merkbarer Mangel eintreten würde, wenn der Verlust nicht auf irgend eine Weise ersetzt würde. Und diesen Ersatz geben die Pflanzen, welche Kohlensäure zersetzen und Sauerstoff dafür frei machen. Allein ob dieser Ersatz genau sey, nicht auf der einen oder anderen Seite ein Ueberschuss stattfinde, lässt sich bei der Unvollkommenheit der Analysen und dem kurzen Zeitraum, den sie umfassen, nicht nach diesen entscheiden, sondern nur nach andern Gründen (S. 566) muthmafslich beurtheilen.

Leichter als die Frage über die Beständigkeit des Sauerstoffgehalts, ist die über seine Gleichheit an verschiedenen Orten. Für die offene Atmosphäre hat sie ihren Grund ohne Zweifel in der grofsen Beweglichkeit der Luftmasse, vermöge welcher jeder erhebliche Unterschied in kurzer Zeit ausgeglichen werden muss. Und diese Erklärung findet, wenigstens zum Theil, selbst auf eingeschlossene Räume ihre Anwendung, da Fenster und Thüren niemals so dicht schliefsen, dass nicht ein Austausch der innern Luft gegen die äufsere stattfinden sollte. Wenn die bisherigen Analysen genau sind, so muss sogar die Gleichheit des Sauerstoffgehalts von einem solchen Austausch herrühren, denn in einem Gebäude giebt es keine andere Quelle zur Wiederersetzung des durch das Athmen absorbirten Sauerstoffs. Längst weifs man ja auch durch genaue Versuche, dass beim Athmen von Thieren in luftdichten Gefäfsen wirklich Sauerstoff verschwindet und Kohlensäure zu gleichem oder fast gleichem Volum dafür gebildet wird.

Kohlensäuregehalt der Atmosphäre. Er ist verhältnissmäfsig nur gering und erfordert daher zu seiner Bestimmung eine grofse Genauigkeit und besondere Verfahrungsarten. Im Laufe der Zeit sind sieben verschiedene Methoden angewandt worden.

Verfahren I. Absorption der Kohlensäure durch Aetzkalilauge im Eudiometer. Dies Verfahren reicht wohl hin, den Kohlensäuregehalt einer durch Athmen vieler Personen, durch gährende Substanzen oder auf andere Weise stark verunreinigten Luft annährend nachzuweisen, ist aber zur Analyse der freien atmosphärischen Luft nicht anwendbar, da man dazu das Eudiometer in Zwanzigtausendstel seines Inhalts getheilt haben müsste, was bei der gewöhnlichen Gestalt dieses Instruments, einer geraden Röhre, nicht ausführbar ist. Ueberdies absorbirt die Kalilauge, nach H. Rose's Erfahrung, etwas Sauerstoff. Dieser Methode bedienten sich Fourcroy und A. v. Humboldt ***).

Verfahren II. Schütteln der Luft mit so viel Kalkwasser bis keine Trübung mehr erfolgt und Messen der dazu erforderlichen Menge des Kalkwassers, von Dalton angewandt; unbequem wegen des Probirens und trüglich wegen der Fähigkeit des kohlensauren Kalks in kohlensaurem

*) Syst. de connoiss. chimiq. Vol. 1, p. 158. — Journ. de Phys. T. XLVII, p. 202. — Gilb. Ann. III, S. 77.

Wasser sich zu lösen *). Hieher gehört auch das Humboldt'sche Anthrakometer (siehe dieses).

Verfahren III. Schütteln einer geringeren Menge Barytwasser, 5 bis 6 Minuten lang, mit der in einem Ballon von bekanntem Rauminhalt enthaltenen Luft, die, nach der Absorption, durch die Luftpumpe entfernt und drei bis vier Mal durch neue ersetzt wird; Sammeln des kohlensauren Baryts unter Hinzufügung dessen, der an den Wandungen safs, nachdem er in Salzsäure gelöst und durch kohlensaures Natron wieder gefällt worden. Dies Verfahren ward von Thénard angewandt **).

Verfahren IV. Eine Flasche mit weiter Mündung, die etwa 100 Grammen Wasser enthalten kann, wird zur Hälfte mit Barytwasser gefüllt, und in einem Ballon von 14 Liter Raumgehalt und 6 Centimeter weiter Oeffnung gestellt und letztere durch eine mit Hahn versehene mittelst eines angefetteten Lederrings luftdicht aufgeschraubte Messingplatte verschlossen. Zuvor wird der Ballon ausgepumpt, dann die zu untersuchende Luft hineingelassen, die Flasche hineingestellt, der Apparat wieder verschlossen, häufig umgeschwenkt, und nach 2 Monat die gut verstöpselte Flasche wieder herausgenommen. Der nun in derselben abgesetzte kohlensaure Baryt, gewaschen und getrocknet, giebt durch seine Menge den Kohlensäuregehalt. Dieses Verfahren, bediente sich Th. v. Saussure ***) bei seinem ersten Versuchen.

Verfahren V, später von Saussure angewandt, kommt bis auf geringe Abänderungen mit dem vorherigen überein.

Verfahren VI. Dies zuletzt von Saussure angewandte Verfahren ist eine Abänderung des Thénard'schen mit Barytwasser. Es unterscheidet sich von jenem hauptsächlich durch minutiöse Vorsichtsmafsregeln, um bei der Geringfügigkeit des Kohlensäuregehalts der Luft ein genaues Resultat zu erhalten. Der mit einem Hahn versehene Ballon fasst 35 bis 45 Liter und wird, nachdem er ausgepumpt worden, nur ein Mal mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Es werden 100 Grm. gesättigten Barytwassers geradezu in ihn hineingeschüttet, und 8 Tage darin gelassen, während man den Ballon täglich etwa 20 Mal herumschwenkt. Nach vollendeter Absorption wird das getrübte Barytwasser in eine Flasche gethan, darin zur Ablagerung des kohlensauren Baryts stehen gelassen, dieser mit einer Auflösung von kohlensaurem Baryt gewaschen (Saussure findet, dass 10000 Wasser 2,4 kohlensauren Baryt bei 20 bis 25° C. lösen), darauf in Salzsäure gelöst, mit der durch Ausspülen des Ballons mit Salzsäure erhaltenen Barytlösung vermischt und darauf durch schwefelsaures Natron gefällt. Aus der Menge des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnet man dann den Kohlensäuregehalt der Luft, deren Volum, Temperatur und Druck natürlich zuvor genau beobachtet seyn müssen †).

Ein siebentes Verfahren ist später hier von Brunner vorgeschlagen ††). Es besteht darin, dass mittelst des Aspirators (siehe diesen Artikel) atmosphärische Luft durch eine offene Röhre geleitet wird, die, in drei durch Asbestpfropfen geschiedenen Theilen, erstens concen-

---

*) Thomson, System of Chemistry. 5 Edit. Vol. III, p. 190.

**) Thénard, Traité de Chimie. 5 Edit. Vol. I, p. 303.

***) Gilb. Ann. Bd. 54, S. 217.

†) Hinsichtlich der weiteren Vorsichtsmafsregeln sehe man den Aufsatz von Th de Saussure in Pogg. Ann. Bd. 19, S. 391.

††) Pogg. Ann. Bd. 24, S. 569.

Digitized by Google

trirte Schwefelsäure, zweitens gebrannten, mit Wasser zu Pulver gelöschten Kalk und drittens wieder concentrirte Schwefelsäure enthält. Der vordere, an dem offenen Ende befindliche Theil dient zum Trocknen der einströmenden Luft und ist mit den beiden andern nur durch eine Kautschuckröhre verbunden, so dass er abgelöst werden kann. Die Schwefelsäure in dem hinteren, mit dem Aspirator verbundenen Ende hält das dem Kalkhydrat entzogene Wasser zurück. Aus der Gewichtszunahme der beiden letzten Röhrentheile, die ein Ganzes ausmachen und drei horizontale Arme bilden, berechnet sich der Kohlensäuregehalt der Luft, und das Volum dieser wird durch die aus dem Aspirator abgeflossene Wassermenge angegeben, nachdem Thermo- und Barometerstand gehörig berücksichtigt sind. Dies anscheinend genaue und bequeme Verfahren ist jedoch bisjetzt nur probeweise angewandt.

Nach der sechsten, sehr mühsamen Methode hat dagegen Th. de Saussure in den Jahren 1827 bis 1829 in der Nachbarschaft von Genf nicht weniger als 225 Versuche über den Kohlensäuregehalt der Luft unternommen. Da sie unter allen bisher angestellten ohne Zweifel die genauesten sind, so wollen wir hier die Hauptresultate derselben angeben.

Zu Chambeisy, einem Dörfchen ¾ Lieues von Genf, auf einer trockenen, luftigen Wiese mit thonigem Boden, die 16 Meter über dem Genfer See liegt, fand sich, 4 Fufs über dem Boden, nach einem Mittel aus 104 Beobachtungen, zu allen Jahres- und Tageszeiten angestellt, das Mittel des Kohlensäuregehalts = 4,15 Vol. in 10000 Vol. Luft. Das Maximum betrug = 5,74, das Minimum = 3,15.

Die Sonderung der Tages- von den Nachts-Resultaten ergab, dass der Kohlensäuregehalt bei Tage geringer ist als bei Nacht. Bei Tage betrug das Medium = 3,38, das Maximum = 5,4, das Minimum = 3,15; bei Nacht das Medium = 4,32, das Maximum = 5,74, das Minimum = 3,21.

Zur Mittagszeit war ferner der Gehalt bei schwachem Winde geringer als bei starkem; bei schwachem Winde betrug er im Mittel = 3,76, bei stärkerem = 3,98.

Aus dem Vergleiche der zu Chambeisy angestellten Analysen mit den gleichzeitig zu Genf beobachteten Regenmengen ergab sich keine directe Beziehung, indem oft bei viel Regen in Genf, wenig Kohlensäure in Chambeisy gefunden wurde, und oft gerade das umgekehrte Verhältniss. S. ist der Meinung, dass eine anhaltende Benetzung des Bodens durch Regenfälle mehr auf den Kohlensäuregehalt der Luft einwirke als eine grofse Wassermenge. Ein feuchter Boden in Folge öfterer, schwacher Regenfälle, wirkt durch Erniedrigung der Temperatur mehr auf die Verminderung der Kohlensäure als ein starker Platzregen. Im Allgemeinen scheint Dürre, so wie Gefrierung des Bodens, den Kohlensäuregehalt zu vermehren.

36 vergleichende Versuche, zu Chambeisy und mitten auf dem Genfer See, 4 Fufs über dem Wasserspiegel angestellt, ergaben durchschnittlich in 10000 Vol. Luft für Chambeisy = 4,60, für den See = 4,39 Vol. Kohlensäure. Die Extreme auf dem See waren 5,78 und 3,42.

30 vergleichende Versuche, zu Chambeisy und in einer Strafse von Genf angestellt, ergaben für Chambeisy = 4,37, für Genf = 4,68. Die Tagesbeobachtungen für sich gaben dasselbe Resultat, nämlich einen gröfseren Kohlensäuregehalt für die Stadt; bei Nacht war es umgekehrt.

Endlich zeigte sich der Kohlensäuregehalt auf Bergen etwas gröfser

Digitized by Google

als in der Ebene; doch war der Unterschied nur gering. So betrug er (in 10000 Vol. Luft), zu denselben Tageszeiten, auf dem 963 Meter über den Genfer See erhabenen

Col de Faucille: 4,43; 4,54; 3,69; 3,60; 4,22; 3,95
Chambeisy: 4,14; 4,15; 3,87; 3,22; 3,55; 3,15

und keine gröfsere Unterschiede ergaben sich für den 1267 Meter über dem Genfer See hohen Dôle. Auch zeigte sich auf Bergen keine Vermehrung der Kohlensäure in der Nacht.

Das Daseyn der Kohlensäure in grofser Höhe und die nahe Gleichheit ihres Betrags mit der an der Erdoberfläche ist übrigens schon früher von H. B. Saussure durch Beobachtungen auf dem Gipfel des Montblanc, und von Gay-Lussac durch Analyse der von ihm auf seiner aërostatischen Reise gesammelten Luft dargethan worden.

Aus der Gesammtheit dieser Untersuchungen geht demnach hervor, dass die freie atmosphärische Luft nicht mehr als durchschnittlich etwa vier Zehntausendtel oder 0,04 Hundertel ihres Volums an Kohlensäure enthält, und dass dieser Gehalt gegen seinen Mittelwerth zwar grofse, gegen die Luftmasse genommen aber nur geringe, Schwankungen erleidet. Ob der mittlere Kohlensäuregehalt Atmosphäre constant bleibe, oder mit der Zeit sich verändere, vermögen wir noch nicht zu beurtheilen, eben so wenig als, woher dieser Gehalt seinen Ursprung habe. Die Pflanzenwelt, das ist wahr, ernährt sich von der Kohlensäure, und haucht Sauerstoff dafür aus, den die Thierwelt wieder in Kohlensäure verwandelt. Ob indess zwischen beiden Processen eine vollkommne Compensation stattfinde, ist nicht bekannt, nicht einmal wahrscheinlich. Fände sie wirklich Statt, so könnte eigentlich gar keine Kohlensäure in der Atmosphäre vorhanden seyn. Reducirten die Pflanzen genau so viel Kohlensäure als die Thiere erzeugen, so würde sie zunehmen, nämlich um die Menge, welche durch Verbrennungsprocesse entsteht, oder an vielen Orten der Erde, aus Sauerbrunnen, Gasquellen, Vulcanen, fertig gebildet hervorströmt. Allein andererseits ist bekannt, dass die Pflanzen, Jahr aus, Jahr ein, Humus bilden, und dass grofse Massen Stein- und Braunkohlen in der Erde vergraben liegen. Beide sind offenbar aus der Atmosphäre abgeschieden, in der sie früher als Kohlensäure vorhanden waren. Also war die Atmosphäre früher reicher an Kohlensäure als jetzt. Also überwiegt die Wirkung der Pflanzen, im Verein mit der Absorption des feuchten Bodens und der Gewässer *), alle Wirkungen, welche Kohlensäure erzeugen; die Atmosphäre wird fortwährend ärmer an Kohlensäure, und die Pflanzen würden, ohne den Vorrath, der, aus unbestimmter Quelle herrührend, einmal da ist **), mit der Zeit in ihrem Wachsthum gehindert seyn. Dies sind die Schlüsse, zu welchen die Erscheinungen im Grofsen zu führen scheinen. Ob sie vollkommen richtig seyen, würden wir erst zu entscheiden vermögen, wenn wir genaue Data über den Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt der Atmosphäre hätten, die durch einen langen Zeitraum, etwa ein Jahrhundert, von einander getrennt wären.

Wassergehalt der Atmosphäre. Da die Atmosphäre mit mehr oder weniger ausgedehnten Wasserflächen und feuchten Landstrecken

---

*) Die Luft über dem Meere enthält (nach Vogel) noch weniger Kohlensäure, als die über dem Genfer See.

**) Er beträgt 3863 Kubikmeilen und entspricht 1,8 Kubikmeilen Steinkohle.

Digitized by Google

in Berührung steht, so ist sie fast immer mit Wasserdampf geschwängert. Die Menge desselben ist indess sehr veränderlich, und selten so grofs, als sie nach der stattfindenden Temperatur seyn könnte. Im Allgemeinen steigt und fällt der Wassergehalt jedoch mit der Temperatur. So ist er gröfser in heifseren Gegenden als in kälteren, gröfser in Ebenen als auf Bergen, gröfser im Sommer als im Winter, gröfser bei Tage als bei Nacht. Indess bewirken die Lage des Orts, die Beschaffenheit des Bodens, die Configuration angränzender Länder, die Nähe des Meeres, die Richtung der Winde und andere Umstände mannigfaltige Abänderung hierin, welche eben so wie die durch das Daseyn des Wasserdampfs in der Atmosphäre hervorgerufenen Meteore nicht Gegenstand dieses Artikels seyn können, sondern in die Meteorologie gehören. Es mag hier nur die Bemerkung stehen, dass, eben wegen dieser Veränderungen und Verschiedenheiten, niemals von dem Wassergehalt der ganzen Atmosphäre, sondern nur von dem eines bestimmten Orts und einer bestimmten Zeit die Rede seyn kann.

Bei der Bestimmung des Wassergehalts der Atmosphäre eines Orts kommen, wie in dem Artikel Hygrometrie näher gezeigt werden soll, zwei Dinge in Betracht: die absolute Menge des Wasserdampfs in einem gegebenen Raum, und die relative. Die absolute wird am besten durch die Spannkraft des vorhandenen Wasserdampfs ausgedrückt; die relative dagegen ist der Quotient aus der ersten, dividirt durch die, welche vermöge der Temperatur vorhanden seyn könnte. Die letztere drückt den Grad der Sättigung des Raums mit Wasserdampf aus, und von ihr hängen die hygroskopischen Erscheinungen ab. Hat man auf die im Art. Hygrometrie näher angegebenen Methoden ermittelt, dass der in der Luft vorhandene Wasserdampf eine Spannkraft von 4 Linien besitzt, und zugleich am Barometer beobachtet, dass der Druck der Atmosphäre 336 Linien beträgt, so macht die absolute Volummenge des Wasserdampfs in einem gegebenen Raum $^4/_{336}$ oder $^1/_{84}$ desselben aus, oder steht im Verhältniss 1 : 83 zur Menge der trocknen Luft. Wäre die Temperatur der Luft zugleich = 15°,9 R., so würde die Spannkraft des Wasserdampfs nahezu 8 Linien betragen können, folglich die relative Dampfmenge oder Feuchtigkeit der Luft nur $^4/_8$ oder $^1/_2$ seyn.

Welche Werthe die absolute und relative Dampfmenge in unseren Gegenden haben können, mögen beispielshalber folgende Mittel zeigen, die Kämtz aus den von ihm zu Halle stündlich angestellten Beobachtungen gezogen hat. (Die erste Zahlenreihe ist die Spannkraft in par. Linien ausgedrückt).

Dampfmenge	Jan.	Feb.	Mrz.	Apr.	Mai	Juni	Juli	Aug.	Spt.	Oct.	Nov.	Dec.
absolute .	1, 85	2, 02	2, 29	2, 70	3, 52	4, 53	5, 11	4, 74	4, 24	3, 49	2, 52	2, 44
relative .	85, 8	81, 0	77, 3	71, 3	69, 2	71, 0	68, 5	66, 1	72, 8	78, 9	85, 6	86, 8

Die absolute Feuchtigkeit ist also in den wärmeren Monaten gröfser, die relative kleiner als in den kälteren Monaten.

In heifsen Climaten ist die absolute Menge des Wasserdampfs bedeutend gröfser. Die Spannkraft des Wasserdampfs, das Maafs derselben, steigt, selbst im monatlichen Mittel, bis an 12 Linien und vielleicht darüber. Zu Benares in Indien betrug z. B. im Juli 1825 die mittlere Spannkraft des Wasserdampfs = 11,79 par. Linien, der Druck der gesammten Atmosphäre = 328‴,68, folglich der Druck der trocknen Luft = 316‴,89.

Digitized by Google

Das Volum des Wasserdampfs würde sich also, unter gleichem Druck zu dem der feuchten Luft verhalten wie 1 : 27,88 und zu der der trocknen, wie 1 : 26,88.

Durch das Schwanken des Wasserdampfs (und in sehr geringem Grade auch durch das der Kohlensäure) muss, wie schon erwähnt, auch die Menge des Sauerstoffs im Verhältniss zu den gesammten Bestandtheilen der Atmosphäre sich ein wenig verändern. Ist z. B. der Sauerstoffgehalt der trocknen Luft 21 Procent, so betrug er zu Benares im Juli 1825 nur 20,25 Procent von der feuchten Luft. In heifsen Climaten ist also die Luft, welche eingeathmet wird, in der That ein wenig sauerstoffärmer als in kalten, und deshalb in der Regel, absolut genommen, trockneren Regionen.

Zufällige Bestandtheile. Die zufälligen, in sehr geringer Menge vorkommenden, oder, wenn sie reichlicher auftreten, nur auf besondere Oertlichkeiten beschränkten Bestandtheile der Luft können begreiflich sehr verschiedenartig seyn, da die Atmosphäre das allgemeine Receptaculum für alle von der Erde aufsteigende Gase und Dämpfe ist. So findet sich Schwefelwasserstoffgas in der Nähe der Schwefelwässer, und, nach Boussingault, unter den Exhalationen der amerikanischen Vulkane *). Chlorwasserstoffsäure ist von mehren Chemikern in der Luft am Strande des Meeres gefunden worden **), wiewohl auch mechanisch in die Höhe gerissene Salztheilchen die von ihnen beobachtete Trübung der salpetersauren Silberlösung zuweilen bewirkt haben mag; sie scheint ferner bei Salinen, in der Nähe der Siedhäuser, vorzukommen (vielleicht in Folge der Zersetzung von salzsaurer Talkerde) und ist von Gay-Lussac ***), so wie von Covelli und Monticelli †) auch unter den Aushauchungen des Vesuvs nachgewiesen. Kohlenwasserstoff entweicht aus Steinkohlenlagern und an mehren Orten, wo diese oder andere bituminöse Substanzen unter der Erdoberfläche verborgen liegen ††). Es kann also kein Wunder nehmen, wenn solches in der Luft angetroffen wird, und wirklich haben mehre Chemiker Spuren eines brennbaren Gases in der Luft entdeckt, ohne indess genau ermitteln zu können, von welcher Art es sey. So fand Th. de Saussure in der zuvor von Kohlensäure befreiten Luft, nach Verpuffung derselben, im Eudiometer mit Wasserstoff wiederum etwas von dieser Säure; er schliefst daraus auf einen geringen Kohlenoxydgasgehalt der Luft †††). Boussingault leitete atmosphärische Luft in einem ähnlichen Apparat, wie man ihn zur organischen Analyse anwendet, über glühendes Kupferoxyd und erhielt dabei sowohl Wasser als Kohlensäure, von welchen beiden Substanzen er die Luft zuvor sorgfältig befreit hatte. Es mussten also Gase in der Luft enthalten seyn, die Wasserstoff und Kohlenstoff enthielten, und es konnten dies nicht mechanisch schwebende organische Theilchen oder das sonst in einer Stadtluft oder in der Nähe von thierischen Ausdünstungen vorkommende Ammoniakgas seyn, da die Luft zuvor

*) Pogg. Ann. Bd. 31, S. 148.
**) Unter andern von Vogel, Gilb. Ann. Bd. 66, S. 97.
***) Ann. de chim. et de phys. T. 22, p. 415.
†) Deren Werk: Der Vesuv etc. etc. Uebersetz. S. 172.
††) Z. B. bei Pietra Mala (Gilb. Ann. Bd. 37, S. 30), Baku (Pogg. Ann. Bd. 23, S. 297), Rheine, Szlatina und Klein-Saros (Pogg. Ann. Bd. 7, S. 131), an mehren Orten in Nordamerika und China (Pogg. Ann. Bd. 18, S. 602; Bd. 19, S. 560).
†††) Pogg. Ann. Bd. 19, S. 431.

Digitized by Google

durch concentrirte Schwefelsäure geleitet worden war. In der Luft von Paris fand er auf diese Weise 0,00005 bis 0,00013 Volumtheile Wasserstoffgas, und in der von Lyon 0,00022 Gewichtstheile Kohlenstoff *). Reines Wasserstoffgas ist bis jetzt nicht gefunden worden. Man glaubte früher, es würde in grofser Menge von den Vulkanen ausgehaucht, und, da man es in der Luft an der Erdoberfläche nicht antraf, setzte man voraus, es habe sich wegen seiner Leichtigkeit in die höheren Regionen begeben und sey dort in grofser Menge vorhanden. Man hat indess in erreichbaren Höhen nichts von diesem Gase entdecken können **), und, wenn auch die gänzliche Abwesenheit desselben durch die bisherigen Analysen nicht gerade verbürgt ist, so berechtigt doch andererseits nichts das Daseyn desselben dort anzunehmen; denn in der That entweicht kein Wasserstoff aus den Vulkanen und, sollte es auch hier oder an andern Orten in bedeutender Menge entwickelt werden, so würde es sich doch mit den übrigen Bestandtheilen gleichförmig vermischen.

Aufser den eigentlichen Gasen, finden sich noch, als zufällige Bestandtheile der Atmosphäre, Dämpfe von allen Substanzen, die in bedeutender Menge der Luft ausgesetzt, und bei den gewöhnlichen Temperaturen in merklichen Grade flüchtig sind. Dahin gehören die Aushauchungen der Sümpfe und stehenden Gewässer, der Pflanzen und Thiere, sowohl der lebenden und gesunden, als der kranken oder bereits abgestorbenen und verwesenden, Aushauchungen, von denen man die für die Gesundheit schädlichen mit dem Collectivnamen Miasmen (s. diesen Art.) zu belegen pflegt. Wie von solchen die Luft zu reinigen ist, sehe man unter dem Artikel Desinfection.

Die in Wasser löslichen von diesen Gasen und Dämpfen können sich offenbar, wenigstens auf die Dauer, nicht in der Atmosphäre erhalten, müssen vielmehr vom Regen bald herabgeführt werden. Wirklich hat man auch im Regenwasser (s. dieses), fast alle die Stoffe wieder angetroffen, die mit Recht nur als zufällige Bestandtheile der Atmosphäre angesehen werden.

Constitution der Atmosphäre. Seitdem die Analysen gezeigt, dass in dem Verhältnisse zwischen Sauerstoff und Stickstoff wenigstens keine erhebliche Verschiedenheiten vorkommen, haben einige Chemiker, namentlich Thomson, die Ansicht aufgestellt, die atmosphärische Luft sey eine wirklich chemische Verbindung. Diese Ansicht scheint auf dem ersten Blick etwas für sich zu haben, muss aber doch, näher erwogen, verworfen werden. Die atmosphärische Luft besitzt offenbar nicht die Kennzeichen eines chemischen Gemisches und überdies müsste man schon bei den Analysen einen Fehler von einem Procent in der Sauerstoffbestimmung voraussetzen; denn ein Verhältniss von 21 : 79, wie es zwischen dem Sauerstoff und Stickstoff gefunden worden ist, kann, nach unsern heutigen Kenntnissen von der Verbindungsweise der Gase, keine wahrhaft chemische Verbindung constituiren. Ein Fehler von solcher Gröfse ist aber bei den zuverlässigeren Analysen der Luft nicht annehmbar; mithin ist man schon aus diesem Grunde berechtigt, die atmosphärische Luft für ein blofses Gemenge ihrer Bestandtheile anzusehen.

Hiegegen scheint indess noch ein Einwurf sich erheben zu lassen. Wenn nämlich die Bestandtheile der Atmosphäre blofs gemengt sind, und

*) Pogg. Ann. Bd. 36, S. 436 u. 456.
**) Gilb. Ann Bd. 20, S. 35.

Digitized by Google

sie, gemäfs der Dalton'schen Theorie, nur unter sich, nicht auf einander, einen Druck ausüben, mithin Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure (vom Wasserdampf mag hier abgesehen seyn) gleichsam gesonderte Atmosphären darstellen, deren Druck zusammengenommen, den vom Barometer angezeigten Druck bildet, so kann das Verhältniss dieser Stoffe nicht in allen Höhen dasselbe bleiben, vielmehr muss die relative Menge des Sauerstoffs und der Kohlensäure, als der beiden schwereren Gase, gegen die des leichteren Stickstoffs abnehmen. Da nun die Analysen keine Sauerstoffabnahme mit der Höhe nachgewiesen haben, so könnte man meinen, dies widerspreche jener Ansicht.

Dieser Einwurf hat allerdings einigen Grund. Besteht z. B. an der Erdoberfläche die trockene Luft, dem Volume nach, aus 78,950 Stickstoff, 21,000 Sauerstoff und 0,050 Kohlensäure, und beträgt der Gesammtdruck 335 par. Linien Quecksilberhöhe, so ergiebt sich aus einer nicht verwickelten Rechnung folgendes Resultat*):

Höhe. par. Fufs.	Druck. Stickstoff.	Sauerstoff.	Kohlensäure.	Zusammen.	Volumenverhältnisse. Stickstoff	Sauerstoff.	Kohlensäure.
0	275‴,66	77‴,09	0‴,25	335‴,00	78,950	21,000	0,050
10000	173 ,00	49 ,04	0 ,13	222‴,17	79,885	20,070	0,046
20000	116 ,15	31 ,20	0 ,07	147‴,42	80,820	19,140	0,042

Hiernach würde also die Luft in 10000 Fufs etwa 20 und in 20000 Fufs Höhe etwas mehr als 19 Procent Sauerstoff enthalten, während die bisherigen Analysen in solchen Höhen nahe zu 21 Procent oder eben so viel als unten, an der Erdoberfläche, nachgewiesen haben. Es ist indess zu erwägen, dass bei obiger Rechnung die Atmosphäre als im Zustande vollkommner Ruhe vorausgesetzt wurde, dieser aber in Wirklichkeit niemals stattfindet, vielmehr Störungen der verschiedensten Art die Luft fortwährend durcheinandermischen und ihre Zusammensetzung gleichförmig zu machen streben. Es lässt sich also von der Dalton'schen Theorie kein Argument gegen die Ansicht angeben, dass die atmosphärische Luft ein blofses Gemenge ihrer Bestandtheile sey, um so mehr, als die bisherigen Analysen der Luft aus grofsen Höhen offenbar nicht die Genauigkeit besitzen, dass sie 0,25 oder 0,1 Procent des Sauerstoffgehalts verbürgen könnten. *P.*

Atmosphärilien. So nennt man wohl die in der Atmosphäre, als zufällige Bestandtheile, vorkommenden unorganischen Stoffe, auch die Meteorsteine. S. diese. *P.*

Atome. Ueber die innere Beschaffenheit der Körper haben sich zweierlei Ansichten gebildet. Nach der einen ist die Materie bis ins Unendliche theilbar und erfüllt den Raum mit Stätigkeit; nach der andern ist die Theilbarkeit begränzt und die Raumerfüllung eine unterbrochene. Die letzten, nicht weiter theilbaren Theilchen, aus welchen, nach der zweiten Ansicht, die Materie zusammengesetzt angenommen wird, nennt man Atome (von ἄτομος, ein Unzerschneidbares) und die Ansicht

*) Wir entlehnen dieses Beispiel von Kämtz (dessen Lehrb. der Meteorologie Bd. 1, S. 47); früher ist schon eine solche Rechnung von Tralles angestellt worden. S. Gilb. Ann. Bd. 27, S. 438. — Vergl. auch Bessel in Schumacher's Astronom. Ansichten. Bd. 15, S. 329.

Digitized by Google

selbst die Atomistik oder Corpuscularphilosophie (*Atomistica, Philosophia corpuscularis*). Die Atomistik ist sehr alt. Schon Moschus, aus Sidon, mehr als 1100 Jahr vor unserer Zeitrechnung, soll sie aufgestellt haben; dann findet man sie bei Anaxagoras, Leucipip, Demokrit, Epikur, durch das ganze Mittelalter hin, bis herab zu Descartes, Gassendi, Newton, Le Sage und unseren Zeiten. Noch heut zu Tage ist die Mehrzahl der Naturforscher dieser Vorstellung zugethan, wenn gleich man es längst für eine müfsige Beschäftigung erkannt hat, ihr so weit nachzugehen, wie die Alten, welche durch die den Atomen beigelegten Formen alle möglichen Eigenschaften der Körper, selbst die Einwirkung derselben auf unsere Sinne, wie z. B. Geruch und Geschmack, zu erklären suchten. Im Allgemeinen denkt man sich, nach dieser Ansicht, die Körper als bestehend aus starren, schweren, trägen, beweglichen, absolut harten und undurchdringlichen Theilchen von zwar äufserst kleiner, aber verschiedener Gröfse, die einander nicht berühren. In älteren Zeiten nahm man die Masse aller Atome als gleich an und erklärte die Verschiedenartigkeit der Materie blofs aus der verschiedenen Zusammenfügung der Atome. Seitdem, durch die Fortschritte der Chemie, die qualitative Verschiedenheit der Körper in ein helleres Licht gestellt worden, hat man diese Verschiedenheit auf die Atome selbst übertragen, und letztere nur zur Erklärung gewisser Eigenschaften angewandt, namentlich der Farbe, Dichtigkeit, Elasticität, Zusammendrückbarkeit, der Agregatzustände, die Krystallform u. s. w., wobei indess die Vorstellung beibehalten blieb, sie hätten, durch Wirkung von Abstofsungskräften, verschiedene, aber in Bezug auf ihre eigene Gröfse immer noch bedeutende Abstände von einander, und wären bei starren, namentlich krystallisirten Körpern, auf verschiedene Weisen symmetrisch angeordnet. Die grofse Entdeckung, dass sich die Stoffe sowohl dem Gewicht als dem Raume nach in festen und mehrfachen Verhältnissen mit einander verbinden, hat endlich eine wesentliche Umgestaltung der Atomistik herbeigeführt, nemlich auch die Annahme von einfachen und zusammengesetzten, von ganzen und getheilten Atomen veranlasst, durch welche denn die ursprüngliche Bedeutung des Wortes Atom gänzlich aufgehoben ist. Diese neuere Atomistik belegt man, zur Unterscheidung von der älteren, mit dem Namen Atomtheorie. (S. dies. Art.)

Die beiden entgegengesetzten Ansichten von der innern Beschaffenheit der Materie haben noch in neueren Zeiten zu lebhaften Streitigkeiten Anlass gegeben, und während die Anhänger der einen mit einer Sicherheit von Atomen reden, wie wenn sie solche gesehen und betastet hätten, glauben die Vertheidiger der anderen schon ihrer Vernunft etwas zu vergeben, wenn sie nur das Wort Atom in den Mund nehmen. Das Richtige mögte auch hier, wie bei vielen andern Dingen, in der Mitte liegen. Gewiss ist die Annahme einer begränzten Theilbarkeit der Materie, aus welcher die der Atome entsprang, eine rein hypothetische, die, bis aufs äufserste verfolgt, zu mancherlei Widersprüchen führt und häufig auch nicht mehr erklärt, als was man schon hineingelegt hat. Aber andererseits ist auch gewiss, dass noch Keiner auf eine bestimmte und einigermafsen genügende Weise von den Eigenschaften und Erscheinungen der Körper im Speciellen Rechenschaft gegeben hat, ohne nicht von Theilchen zu sprechen und diese, so wie deren Beschaffenheit als gegeben vorauszusetzen. Lässt man es dahin gestellt, ob die Theilchen, die

Digitized by Google

man annimmt, die letzten unendlich kleinen untheilbaren Theilchen, die Grund- oder Urtheilchen, kurz die wahren Atome seyen, erinnert man sich stets, dass die Annahme solcher Theilchen, wie gefällig sie sich auch manchmal darbieten mag, immer nur Hypothese ist, — wie vor der Hand Alles, was die innere Constitution der Körper betrifft, — so kann man auch von Atomen reden, und in der Regel wird man sich bei den damit verknüpften Vorstellungen, wenn sie auch blofse Bilder sind, mehr befriedigt fühlen, als bei den sogenannten dynamischen Erklärungen, welche die Schwierigkeiten nur umgehen, nicht heben, und, da sie gewöhnlich im Unbestimmten schweben bleiben, fast nie einer Anwendung auf specielle Fälle fähig sind. In allen Fällen übrigens, wo die nähere Betrachtung der inneren Constitution der Körper aufser Spiel bleibt, ist es ganz überflüssig, von Atomen zu reden. Das, was z. B. der Chemiker für Gewöhnlich ein Atom, ein Atomgewicht nennt, ist nicht ein einzelnes Atom oder das Gewicht eines solchen, sondern eine Masse sehr vieler Atome, eine bestimmte Gewichtsmasse. Wem also das Wort Atom zu anstöfsig ist, kann dafür in allen diesen Fällen Massentheil oder Mischungsgewicht sagen: so bleibt er rein bei der Erfahrung stehen. Wo es sich aber um den Grund der Erscheinungen handelt, wird man doch nicht umhin können, von Theilchen zu reden, und da ist es ziemlich gleichgültig, wie man dieselben nennt .In neuerer Zeit hat man auch das Wort Molekül, Molecule (von *Moles*, Masse) eingeführt, welches Theilchen, (Massentheilchen) bedeutet, ohne den Begriff der Untheilbarkeit damit zu verbinden. Einige Physiker und Chemiker gebrauchen dies Wort schlechthin als synonym für Atom, welches letztere, nach Gay-Lussac's Ansicht, für die Physik und Chemie dasselbe, was das Unendlich-Kleine für die Mathematik ist. Andere dagegen nehmen an, das Molekül sey ein Aggregat von mehrern Atomen, und wenn sich viele Moleküle vereinigen, entstehe daraus ein Partikel oder sichtbares Theilchen der Materie. *P.*

Atomengewichte. Die folgende Tafel enthält die von Berzelius festgesetzten und jetzt, wenigstens auf dem Continente, fast allgemein angenommenen Atomgewichte der elementaren Stoffe, nebst ihren Symbolen und ihren Logarithmen, welche letztere bei der Hand zu haben für manche Rechnungen sehr bequem ist. Auch ist hinzugefügt, welche Zusammensetzung nun ein Atom der gewöhnlichsten Verbindung eines jeden Elements nach diesen Atomgewichten bekommt, weil man sonst nicht die Bedeutung derselben zu beurtheilen vermag.

Digitized by Google

	Symbole.	Atomgewichte.	Logarithmen.	Ein Atom von:
Aluminium	Al	171,167	2,23342	Thonerde = $Al_2 O_3$
Antimon	Sb	806,452	2,90658	Antimonoxyd = $Sb_2 O_3$
Arsenik	As	470,042	2,67214	Arsenige Säure = $As_2 O_3$
Baryum	Ba	856,880	2,93292	Baryt = Ba O
Beryllium	Be*)	331,479	2,52046	Beryllerde = $Be_2 O_3$
Blei	Pb	1294,498	3,11210	Bleioxyd = Pb O
Bor	B	135,983	2,13348	Borsäure = B O_3
Brom	Br	489,150	2,68944	Bromkalium = K Br_2
Cadmium	Cd	696,767	2,84309	Cadmiumoxyd = Cd O
Calcium	Ca	256,019	2,40827	Kalk = Ca O
Cer**)	Ce	?	?	
Chlor	Cl	221,325	2,34503	Chlorkalium = K Cl_2
Chrom	Cr	351,819	2,54632	Chromoxyd = $Cr_2 O_3$
Eisen	Fe	339,213	2,53047	Eisenoxyd = $Fe_2 O_3$
Fluor	F	116,900	2,06781	Fluorkalium = K F_2
Gold	Au	1243,013	3,09448	Goldoxyd = $Au_2 O_3$
Jod	J	789,145	2,89715	Jodkalium = K J_2
Iridium	Ir	1233,260	3,09105	Iridiumsesquioxydul = $Ir_2 O_3$
Kalium	K	489,916	2,69012	Kali = K O
Kiesel	Si	277,478	2,44323	Kieselsäure = Si O_3
Kobalt	Co	368,991	2,56702	Kobaltoxyd = Co O
Kohle	C	76,437	1,88330	Kohlensäure = C O_2
Kupfer	Cu	395,695	2,59736	Kupferoxyd = Cu O
Lanthan	La	?	?	
Lithium	L	80,375	1,90512	Lithion = L O
Magnesium	Mg	158,353	2,19963	Bittererde = Mg O
Mangan	Mn	345,900	2,53895	Manganoxydul = Mn O
Molybdän	Mo	598,525	2,77708	Molybdänsäure = Mo O_3
Natrium	Na	290,897	2,46374	Natron = Na O
Nickel	Ni	369,675	2,56782	Nickeloxyd = Ni O
Osmium	Os	1244,210	3,09490	Osmiumsäure = Os O_4
Palladium	Pd	665,840	2,82337	Palladiumoxydul = Pd O
Phosphor	P	196,155	2,29260	Phosphorsäure = $P_2 O_5$
Platin	Pt	1233,260	3,09106	Platinoxyd = Pt O_2
Quecksilber	Hg	1265,822	3,10237	Quecksilberoxyd = Hg O
Rhodium	Rh	651,400	2,81385	Rhodiumoxyd = $Rh_2 O_3$
Sauerstoff	O	100,000	2,00000	
Schwefel	S	201,165	2,30355	Schwefelsäure = S O_3
Selen	Se	494,582	2,69424	Selensäure = Se O_3
Silber	Ag	1351,607	3,13085	Silberoxyd = Ag O
Stickstoff	N	88,518	1,94703	Salpetersäure = $N_2 O_5$
Strontium	Sr	547,285	2,73821	Strontian = Sr O
Tantal	Ta	1153,715	3,06210	Tantalsäure = $Ta_2 O_5$
Tellur	Te	802,121	2,90424	Telluroxyd = Te O_2
Thorium	Th	744,900	2,87210	Thorerde = Th O
Titan	Ti	303,086	2,48157	Titansäure = Ti O_2
Uran	U	2711,360	3,43349	Uranoxyd = $U_2 O_3$
Vanadin	V	855,840	2,93239	Vanadinsäure = V O_5
Wasserstoff	H	6,2398	0,79517	Wasser = $H_2 O$
Wismuth	Bi	886,918	2,94788	Wismuthoxyd = Bi O
Wolfram	W	1183,200	3,07306	Wolframsäure = W O_3
Yttrium	Y	401,840	2,60405	Yttererde = Y O
Zink	Zn	403,226	2,60555	Zinkoxyd = Zn O
Zinn	Sn	735,294	2,86646	Zinnoxyd = Sn O_2
Zirkonium	Zr	420,238	2,62350	Zirkonerde = $Zr_2 O_3$

*) Neuerdings von Berzelius durch G bezeichnet.

**) Das bisher für reines Cer gehaltene Metall ist ein Gemeng von etwa $^3/_5$ reinem Cer und $^2/_5$ des neuentdeckten Lanthans. Das Atomgewicht des letzteren ist noch nicht genau erforscht; man weifs jedoch, dass es von dem des Gemenges abweicht, etwas kleiner ist als dieses; folglich bedarf auch das des Cers einer abermaligen Bestimmung.

Digitized by Google

Diese Atomgewichte beziehen sich, wie man sieht, auf das zu 100 angenommene des Sauerstoffs, und das ist unstreitig für die Praxis das Bequemste, da, wenigstens in der unorganischen Chemie, die Sauerstoffverbindungen diejenigen sind, mit denen man es am gewöhnlichsten zu thun hat. Einige Chemiker legen, nach dem Vorgange Dalton's, das Atomgewicht des Wasserstoffs, weil es das kleinste ist, den übrigen als Einheit zum Grunde; allein dies ist weder bequem, noch durch sonst etwas gerechtfertigt, denn die von Prout gemachte Annahme, dass alle übrigen Atomgewichte einfache Multipla von dem des Wasserstoffs seyen, zeigt sich im Allgemeinen so wenig mit der Erfahrung im Einklang, dass man, wenn man darnach die Atomgewichte abändern wollte, nicht unbedeutende Fehler in die berechnete Zusammensetzung der Körper einführen würde. Freilich sind einige Atomgewichte einander beinahe gleich, wie die des Platins und Iridiums, des Palladiums und Rhodiums, des Goldes und Osmiums, des Nickels und Kobalts, so dass die Analyse fast keinen oder nur einen sehr geringen Unterschied nachgewiesen hat, und andere stehen zu einander fast im Verhältniss 1 : 2, wie die des Yttriums und Tellurs, des Zinks und Antimons, des Silbers und Uraus, des Palladiums und Platins, oder im Verhältniss 1 : 8, wie Wasserstoff und Sauerstoff, so dass man wohl zu der Vermuthung geführt werden kann, es finde irgend eine Gesetzmäfsigkeit zwischen diesen Zahlen statt; allein bisjetzt ist dieselbe nicht nachgewiesen, und daher ist es nöthig, sich strenge an die Erfahrung zu halten. *P.*

Atomentheorie ist die den Gesetzen der chemischen Verbindungen untergelegte atomistische Erklärung. Die Erfahrung hat in Betreff dieser Verbindungen folgende drei Hauptgesetze kennen gelehrt:

1. Wenn Körper sich wahrhaft chemisch verbinden, so geschieht es in festen Verhältnissen. Wasser, Kali, Schwefelsäure u. s. w., die solche Verbindungen darstellen, haben immer und unter allen Umständen einerlei Zusammensetzung. Diese Unveränderlichkeit der Zusammensetzung ist der wesentliche Charakter eigentlich chemischer Verbindungen. Es giebt zwar auch Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen, allein die sind keine eigentlich chemische, sondern nur Lösungen, Gemenge.

2. Wenn ein Körper A mit einem andern B mehr als eine Verbindung zu bilden vermag, so stehen die Gewichtsmengen von B, welche eine gleiche Gewichtsmenge von A aufnimmt, unter sich in einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen. So verbinden sich

100	Stickstoff	und	56,49	Sauerstoff	zu Stickstoffoxydul
100	»	»	112,98	»	» Stickstoffoxyd
100	»	»	169,47	»	» salpetriger Säure
100	»	»	282,45	»	» Salpetersäure

und, wie man sieht, verhalten sich die Zahlen 56,49; 112,98; 169,47; 282,45 wie 1, 2, 3, 5.

Dies ist das Gesetz der vielfachen Verhältnisse (multiplen Proportionen). Dasselbe gilt auch für die Verbindungen der Körper nach Volumen oder Maafsen. So vereinigen sich

100	Maafs Stickgas	und	50	Maafs Sauerstoffgas	zu Stickstoffoxydul
100	» »	»	100	» »	» Stickstoffoxyd
100	» »	»	200	» »	» salpetriger Salpetersäure,

worin das Gesetz auf den ersten Blick zu erkennen ist. Es findet hier

Digitized by Google

nur die Verschiedenheit statt, dass im Allgemeinen die Summe der Volumina der Bestandtheile nicht gleich ist dem Volumen der Verbindung, was natürlich bei den Gewichtsmengen nothwendig immer der Fall seyn muss.

3. Wenn mehre Körper A, B. C, . . ., einzeln genommen, sich respective mit andern R, S, T, . . . verbinden, und die Verbindungen entsprechen einander, so stehen, für gleiche Gewichtsmengen von jedem der ersteren, die Gewichtsmengen der letzteren in denselben festen, aber nicht nothwendig einfachen Verhältnissen zu einander. So verbinden sich

100	Kalium	und	20,41	Sauerstoff	zu Kali
»	»	»	41,06	Schwefel	» Schwefelkalium
»	»	»	90,35	Chlor	» Chlorkalium
100	Baryum	und	11,67	Sauerstoff	zu Baryt
»	»	»	23,48	Schwefel	» Schwefelbaryum
»	»	»	51,66	Chlor	» Chlorbaryum
100	Silber	und	7,40	Sauerstoff	zu Silberoxyd
»	»	»	14,88	Schwefel	» Schwefelsilber
»	»	»	32,75	Chlor	» Chlorsilber

und

	20,41	:	41,06	:	90,35
=	11,67	:	23,48	:	51,66
=	7,40	:	14,88	:	32,75
=	1,00	:	2,01165	:	4,4265.

Dies ist das Gesetz der Aequivalente, so genannt, weil man eben unter Aequivalenten diejenigen Gewichtsmengen verschiedener Körper versteht, welche einander in entsprechenden Verbindungen ersetzen können. Ein besonderer Fall von diesem Gesetze ist die Thatsache, dass, wenn zwei Neutralsalze einander zersetzen, die Neutralität ungestört bleibt

Ueber die letzte Ursache dieser Gesetze weifs man sich keine Rechenschaft zu geben. Die nähere Entstehung derselben hat man sich indess dadurch versinnlicht, dass man bei den elementaren Stoffen Urtheilchen oder Atome annimmt und sich dieselben mit specifischen, von ihrer Natur abhängigen Anziehungskräften (Affinitäts- oder Verwandtschaftskräften) begabt denkt. Entsprechend den drei genannten Gesetzen, hat man dann nachfolgende drei Ansichten hinzugefügt.

1. Ein nach festen Verhältnissen zusammengesetzter Körper entspringt aus der Aneinanderlegung oder Zusammenfügung der Atome seiner Bestandtheile; er besteht eben so aus zusammengesetzten Atomen wie die Elemente aus einfachen.

2. Bei einem und demselben Element (oder Körper) haben die Atome gleiches Gewicht, und ein oder mehre Atome eines Körpers können sich mit einem oder mehren Atomen eines andern verbinden. — Es ist klar, dass, wenn die verschiedenen Gewichtsmengen, welche ein Körper von einem andern aufzunehmen vermag, nicht auf ganze Zahlen zurückführbar wären, sie z. B. in irrationellen Verhältnissen, wie etwa $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{5}$ . . ., ständen, was an sich nicht unmöglich wäre, diese Vorstellung keine Anwendung finden würde.

3. Von einem Element zum andern ist, im Allgemeinen, das Gewicht der Atome verschieden. — Die Gewichte der verschiedenartigen

Digitized by Google

Atome brauchen nicht in einfachen, nicht einmal in rationellen Verhältnissen zu stehen.

Nach dieser Ansicht stellt sich nun zunächst die Aufgabe: das Gewicht der elementaren Atome zu bestimmen. Das absolute Gewicht derselben zu ermitteln, ist natürlich Sache der Unmöglichkeit, hätte auch, wenn es auszuführen wäre, keinen Nutzen für die Chemie. Es handelt sich nur um das relative Gewicht der Atome, das Gewicht derselben gegen das zur Einheit angenommene eines von ihnen; allein auch die Feststellung dieses relativen Gewichts muss nothwendig hypothetisch bleiben, kann nur durch Uebereinkunft geschehen. Der Grund hiervon ist leicht einzusehen. Das, was durch die Erfahrung gegeben wird, sind die Aequivalente, bestimmte Gewichtsmassen, also, in der Annahme von Atomen, Produkte aus der Anzahl der Atome in das Gewicht derselben. Um das Gewicht der Atome zu bestimmen, müsste man also die Anzahl derselben kennen, und da die letztere nicht mit Gewissheit auszumitteln ist, so giebt es auch zur Auffindung des ersteren keinen sicheren Weg. Zur Bestimmung des Gewichts der Atome bleibt demnach nichts anders übrig, als die Anzahl derselben in den Aequivalenten zuvörderst nach Gründen der Wahrscheinlichkeit aus anderweitigen Betrachtungen festzusetzen. Hieraus erklären sich die Abweichungen in den von verschiedenen Chemikern angenommenen Atomgewichten, und, wenn sie heute weniger grofs sind als früher, so hat dies seinen Grund in keiner Nothwendigkeit, sondern in der jetzt wohl ziemlich allgemein verbreiteten Ueberzeugung, dass eine Uebereinkunft in dieser Beziehung, weil sie Missverständnissen vorbeugt, besser sey als das Beharren auf einer Ansicht, die an sich sonst eben so viel Wahrscheinlichkeit hätte als die herrschend gewordene.

Zur Bestimmung der Anzahl der Atome in einem Aequivalente, welche natürlich auch nur eine relative seyn kann, hat man folgende Data benutzt.

1. Bei den für gewöhnlich gasförmigen oder leicht in den Gaszustand versetzbaren Elementen, z B. Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod u. s. w, das specifische Gewicht in diesem Zustande.

Die meisten Chemiker nehmen an, dass in allen diesen Gasen, bei gleicher Gröfse des Drucks und der Temperatur, die Atome gleiche Abstände von einander haben oder gleiche Volume dieser Gase gleichviel Atome enthalten. Durch diese Voraussetzung ist zugleich die Anzahl und das Gewicht der Atome relativ gegeben. Die Anzahl der Atome ist nemlich proportional der Anzahl der Volume, und das Gewicht derselben dem specifischen Gewicht der Gase.

Man weifs, dass der Wasserdampf aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas gebildet wird; folglich besteht das Wasser aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff. Man weifs, dass die specifischen Gewichte des Sauerstoff- und des Wasserstoffgases sich verhalten wie 1 : $\frac{1}{16}$; folglich stehen die Atomgewichte dieser Elemente in gleichem Verhältniss. Wenn man nicht aus Erfahrung wüsste, dass der Wasserdampf aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Vol. Wasserstoffgas besteht, so würde man dieses, und folglich auch die relative Anzahl der Atome, finden, wenn man die Aequivalente beider Elemente, d. h. die relativen Gewichtsmengen, in welchen sie Wasser bilden, also 8 und 1, respectiv durch 1 und $\frac{1}{16}$, d. h. durch die specifischen Gewichte beider

Digitized by Google

Gase dividirte, weil allgemein das Volum eines Körpers aus der Division seines absoluten Gewichts durch sein specifisches gefunden wird.

Könnte man alle Elemente in Gasform versetzen und in solcher ihre Dichtigkeit bestimmen, so wäre dies offenbar der einfachste Weg zur Auffindung des Gewichts der elementaren Atome und ihrer Anzahl in den Aequivalenten. Die Bestimmung würde nur auf der einen Hypothese beruhen, dass gleiche Volumen von jedem Elemente gleichviel Atome enthalten.

Leider ist aber die Zahl der Elemente, die in Gasform eine Bestimmung ihres specifischen Gewichts zulassen, nur gering, und überdies hat man in neuerer Zeit bei einigen derselben, die erst in hoher Temperatur Gasgestalt annehmen, Abweichungen beobachtet, welche unwahrscheinlich machen, dass bei ihnen die eben erwähnte Hypothese, und folglich auch die von der Proportionalität zwischen Atomen- und Volumenmenge, eine Anwendung finden könne. So ist, wie Dumas gefunden und Mitscherlich bestätigt hat, das Gewicht des Quecksilberdampfs ein halb Mal, das des Phosphordampfs zwei Mal, und das des Schwefeldampfs drei Mal so grofs, als es aus den anderweitig bestimmten Atomgewichten dieser Körper hervorgehen würde. Man müsste also die Atomgewichte dieser Elemente respective mit ½, 2, 3 multipliciren, um sie den specifischen Gewichten ihrer Gase, und die Atomenmengen den Volumenmengen proportional zu machen; allein dann würden die Verbindungen dieser Körper nach Verhältnissen gebildet seyn, die, wenigstens für jetzt, sehr ungewöhnlich genannt werden müssen. So bestände dann z. B. die schweflige Säure aus 1 At. Schwefel und 6 At. Sauerstoff, die Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 9 At. Sauerstoff, und das schwefelsaure Kali aus 1 At. Schwefelsäure und 1 At. Kali, in welchem man 3 At. Sauerstoff annehmen müsste, u. so fort. Das Quecksilberoxydul würde aus 4 At. Metall und 1 At. Sauerstoff bestehen, und die Phosphorsäure aus 1 At. Phosphor und 5 At. Sauerstoff. Beim Phosphor liefse sich übrigens die Verdopplung des Atomgewicht noch am leichtesten rechtfertigen; früherhin nahm auch Berzelius das Atomgewicht des Phosphors doppelt so grofs wie jetzt.

Zur Hebung dieser Schwierigkeiten giebt es zwei Auswege, nämlich entweder anzunehmen, dass die Dämpfe, welche erst in hoher Temperatur gebildet werden *), anders beschaffen seyen, als die sogenannten permanenten Gase, oder die Hypothese von der gleichen Zahl der Atome in gleichen Volumen bei diesen Gasen fallen zu lassen.

Die erste Annahme wird durch keine hinlänglichen Gründe unterstützt. Alle sonstigen Erfahrungen zeigen übereinstimmend, dass zwischen Dämpfen und Gasen kein specifischer Unterschied vorhanden ist; und in der Verdichtbarkeit zum flüssigen Zustande, welche, als leichter bei den Dämpfen, diese allein von den Gasen unterscheidet, kommen solche allmälige Uebergänge von den ersteren bis zu den letzteren vor, dass keine feste Gränze zu ziehen ist. Dass eine hohe Temperatur keinen Einfluss auf die Dichtigkeit der Dämpfe habe (natürlich im Verhältniss zur Dichtigkeit der Luft von gleicher Temperatur), geht auch direct aus einem Versuche von Dumas hervor, wo er das specif. Gew. des Phosphordampfs, einmal bei 500° C. und das andere Mal bei 313°,5 bestimmte. Im ersten

*) Oder richtiger: erst in hoher Temperatur eine bedeutende Spannkraft erlangen.

Digitized by Google

Falle fand er die Dichtigkeit = 4,355, im letzteren = 4,420, also in beiden Fällen nahe dieselbe Zahl, d. h. eine doppelt so grofse Zahl, als man nach dem angenommenen Atomengewicht des Phosphors erwarten musste. Die Temperatur 313°,5 C. liegt nicht viel über 290° C., dem Siedpunkte des Phosphors. Man sieht also zugleich, dass diese Nähe ohne Einfluss ist, was auch andererseits dadurch bestätigt wird, dass Joddampf, bei 185° C. bestimmt, d. h. nur 5° über dem Siedpunkte des Jods, kein anomales specifisches Gewicht darbietet.

Weit leichter könnte man die Hypothese von der gleichen Zahl der Atome in gleichen Volumen der genannten Gase aufgeben, da sie in der That eine willkührliche ist. Zwar bleiben dann Atom und Volum bei diesen Gasen nicht mehr synonym; allein, was dadurch an Einfachheit verloren geht, wird vollkommen ersetzt durch die nun zu machende, eben so wahrscheinliche Hypothese, dass die stabilsten Verbindungen zweier Elemente aus einer gleichen Anzahl von Atomen beider bestehen. So würden Wasser, Schwefelwasserstoff, Chlorkalium, und viele andere Verbindungen eine solche Zusammensetzung bekommen, und überhaupt viele von den jetzt nöthigen Verdopplungen der Atomgewichte von Wasserstoff, Stickstoff, Chlor u. s. w. wegfallen. Diese Ansicht findet noch gegenwärtig in England viele Anhänger, und ist erst neuerdings von Faraday durch ganz sinnreiche Gründe unterstützt worden. Faraday glaubt sich nämlich überzeugt zu haben, dass nur diejenigen Substanzen, welche aus gleichen Atomenmengen ihrer Bestandtheile zusammengesetzt sind, direct von dem Strom der Voltaschen Säule zersetzt werden, und zwar deshalb, weil nur dabei eine symmetrische Anordnung der einfachen Atome, verbunden mit derjenigen polaren Stellung des zusammengesetzten Atoms möglich sey, welche nach ihm dem Act der Zersetzung vorangeht. Da Wasser ein direct zersetzbarer Körper, ein s. g. Electrolyt ist, so betrachtet er also dasselbe für gebildet aus einer gleichen Anzahl von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen.

Ueberdies ist die Hypothese von der gleichen Zahl der Atome in gleichen Volumen höchstens nur auf die elementaren Gase anwendbar. Die zusammengesetzten zeigen in dieser Beziehung die gröfsten Verschiedenheiten; ein Grund mehr sie auch für die übrigen für zweifelhaft zu halten.

Wie wahrscheinlich man indess diese Ansicht finden mag, so würde es doch nicht rathsam seyn, nach ihr die einmal auf dem Continent üblichen Atomgewichte abändern zu wollen, da dadurch, ohne andern Nutzen als eine Vereinfachung der Formeln, nur Verwirrungen oder wenigstens lästige Reductionen herbei geführt werden würden.

2. Die Multipla und Aequivalente, verbunden mit der gesetzmäfsigen Zusammensetzung neutraler Sauerstoffsalze, wobei man von gewissen Verbindungen ausgeht, bei denen man das Verhältniss der Atomenmengen ihrer Bestandtheile ohne weiteres festsetzen zu können glaubt.

So z. B. nimmt man an, dass die Alkalien, die alkalischen Erden und Oxyde, also die, die Säuren am besten neutralisirenden Basen, wie Kali, Natron, Lithion, Baryt, Kalk, Talkerde, Zinkoxyds, Bleioxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul u. s. w. ein Atom Sauerstoff auf ein Metall enthalten, ebenso dass die neutralen Salze, namentlich die neutralen Sauerstoffsalze, bei welchen, wenn sie nur löslich sind, die Neutra-

Digitized by Google

lität meist immer wohl bestimmbar ist, aus einem Atom Säure auf ein Atom Base bestehen.

Nun hat die Erfahrung gelehrt, dass in den neutralen Sauerstoffsalzen die Sauerstoffmenge der Säure zu der der Base in einem festen Verhältniss steht, dessen Werth von der Natur der Säure abhängt, dass z. B. dies Verhältniss in den neutralen Salzen der

Salpetersäure	= 5 : 1	Schwefelsäure	= 3 : 1
Chlorsäure	= 5 : 1	Selensäure	= 3 : 1
Jodsäure	= 5 : 1	Mangansäure	= 3 : 1
Unterschwefelsäure	= 5 : 2	schwefligen Säure	= 2 : 1
		selenigen Säure	= 2 : 1

Mit Hülfe dieser Gesetze und der zuvor erwähnten Annahme lässt sich nun die relative Atommenge in vielen andern Verbindungen feststellen.

Enthält die Base in 1 At. angenommenermafsen 1 At. Sauerstoff, wie das Kali, so ist sie in ihrem Neutralsalze mit 1 At. Säure verbunden, und wenn die Säure Salpetersäure, Chlorsäure u. s. w. ist, so sind in diesem 1 Atom enthalten 5 At. Sauerstoff, wenn sie Schwefelsäure ist, 3 Atome, und wenn sie schwefelige Säure ist, 2 Atome. Wie viel Atome Radikal in der Säure mit diesen Atomen Sauerstoff verbunden seyen, bleibt hiebei unentschieden, kann aber auf anderem Wege gefunden werden.

So z. B. bleibt, wenn chlorsaures Kali hinlänglich geglüht wird, Chlorkalium zurück, ohne dass Chlor fortgeht. Sättigt man Kali mit Chlorwasserstoffsäure, so nimmt es von dieser so viel auf, dass ihr Wasserstoff mit seinem Sauerstoff Wasser bildet. Besteht nun, angenommenermafsen das Kali aus 1 At. Kalium und 1 At. Sauerstoff, ferner, wie aus dem specifischen Gewicht der Gase vorauszusetzen ist, das Wasser aus 1 At. Sauerstoff und 2 At. Wasserstoff, die Chlorwasserstoffsäure aus gleichen Atomen Chlor und Wasserstoff, so ist 1 At. Chlorkalium aus 1 At. Kalium und 2 At. Chlor, also 1 At. Chlorsäure aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff zusammengesetzt. Aehnlich sind die Schlüsse für die Jodsäure.

Bei der Salpetersäure argumentirt man so. Man weifs, dass sie aus der Oxydation des Stickstoffoxyds entspringt; dieses besteht aus gleichen Volumen Stickstoff und Sauerstoff, also wenn man, wie zuvor geschehen, bei diesen Elementen Volum und Atom als gleichbedeutend annimmt, aus gleichen Atomen beider. Nun verhält sich, für gleiche Mengen Stickstoff, der Sauerstoff der Salpetersäure zu dem des Stickstoffoxyds, wie 5 : 2; sind nun in 1 Atom Salpetersäure 5 Atome Sauerstoff, so sind im Stickstoffoxyd 2 Atome Sauerstoff, folglich auch 2 Atome Stickstoff, folglich in 1 At. Salpetersäure ebenfalls 2 At. Stickstoff.

Für die Oxydationsstufen des Schwefels giebt das Schwefelwasserstoffgas den Anhaltspunkt. Dies Gas enthält ein gleiches Volum Wasserstoffgas, wie der Wasserdampf; man nimmt daher an, es habe eine analoge Zusammensetzung wie dieser, bestehe aus 1 At. Schwefel und 2 Atome Wasserstoff. Ist diese Voraussetzung gemacht, so müssen alle Metalloxyde, in denen man 1 At. Sauerstoff annimmt, bei Zersetzung durch Schwefelwasserstoff, ein Schwefelmetall geben, worin auf 1 At. Metall 1 At. Schwefel enthalten ist. Ein solches Schwefelmetall, durch Salpetersäure vollkommen oxydirt, giebt ein neutrales schwefelsaures Salz. Daraus und aus dem vorhin Gesagten folgt dann, dass 1 At. Schwefelsäure aus 1 At. Schwefel und 3 At. Sauerstoff besteht. Ein neutrales schwefeligsaures Salz verwandelt sich, durch Oxydation, in ein neutrales schwefelsaures; mithin besteht 1 At. schwefeliger Säure aus 1 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff. Ein

Digitized by Google

neutrales unterschwefelsaures Salz giebt durch Oxydation, ein saures schwefelsaures, worin die Säure 6 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält oder 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Basis verbunden sind; da man nun schon weifs, dass 5 At. Sauerstoff in 1 At. Unterschwefelsäure enthalten sind, so folgt dann, dass 1 At. dieser letzten Säure aus 2 At. Schwefel und 5 At. Sauerstoff besteht. Ein neutrales schwefeligsaures Salz mit Schwefel gekocht, nimmt von diesem so viel auf, als es schon in der Säure enthält, und geht dadurch in ein neutrales unterschwefeligsaures Salz über; daher besteht denn 1 At. Unterschwefeligsäure aus 2 At. Schwefel und 2 At. Sauerstoff.

Diese Beispiele werden zur Erläuterung des Gesagten hinreichend seyn. Es ist auch darnach einleuchtend, dass wenn man in den verschiedenen Verbindungsstufen eines Elements mit einem anderen, die Multipla des letzteren kennt, man nur noch die Atomenmenge in einer dieser Verbindung zu kennen braucht, um daraus die in den übrigen herzuleiten. Ein ferneres Beispiel davon liefern die Oxydationsstufen des Mangans, bei denen die Sauerstoff-Multipla respective 2, 3, 4, 6, 7 sind. Hat man, nach dem vorhin erwähnten Grundsatz, festgestellt, dass die erste Stufe (das Manganoxydul) auf 1 At. Metall 1 At. Sauerstoff enthalte, so wird offenbar die vierte Stufe (die Mangansäure) aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff, so wie die letzte (die Uebermangansäure) aus 1 At. Metall und $3\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff bestehen. Was aber bei diesen Säuren der Werth von einem Atom sey, kann man erst aus ihren neutralen Salzen erfahren; daraus lernt man denn, dass 1 At. Mangansäure wirklich aus 1 At. Metall und 3 At. Sauerstoff gebildet anzunehmen ist, die Uebermangansäure aber aus 2 At. Metall und 7 At. Sauerstoff.

Aehnliche Schlüsse finden ihre Anwendung, wenn die Multipla des Schwefels oder Chlors in einer Reihe Verbindungsstufen eines Metalls mit diesen Elementen bekannt sind. Dasjenige Schwefel- oder Chlormetall, welches aus dem Oxyd durch Wechselzersetzung mit Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoff entsteht, ist mit diesem Oxyd aequivalent. Weifs man also vom letzteren, wie viel Atome Sauerstoff es auf 1 At. Metall enthält, so hat man damit auch die Zusammensetzung des entstandenen Schwefel- und Chlormetalls, folglich auch, durch die Multipla, die der ganzen Reihe von Verbindungsstufen.

Aus allem diesen erhellt, dass sobald man Multipla und Salze von wohl bestimmbarer Neutralität besitzt, die Bestimmung der relativen Atomenmenge keine Schwierigkeit hat. Allein von mehren Elementen giebt es oder kennt man nur eine Verbindungsstufe mit andern Elementen, und ebenso ist die Neutralität, die man bei einigen Salzen, z. B. bei den salpetersauren, durch die Reaction des Lackmus und anderer Pflanzenfarben so leicht nachweisen kann, bei anderen sehr schwierig oder gar nicht direct zu ermitteln, entweder weil die Salze unauflöslich sind, oder weil ihre bis zur Neutralität gegen Pflanzenfarben gebrachten Lösungen doch beim Anschiefsen wiederum Salze liefern, die auf diese Farben basisch oder sauer reagiren, so dass es also gewissermafsen dem Gutdünken anheim fällt, zu entscheiden, welches der verschiedenen Salze das neutrale sey.

Solche Fälle bieten z. B. Kiesel und Bor dar, und bei ihnen hilft man sich dann durch anderweitige Wahrscheinlichkeitsgründe. Beim Kiesel hält man sich daran, dass die am häufigsten in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze, 3 At. Sauerstoff in der Säure gegen 1 At. in der Basis enthalten; man betrachtet diese also als neutral, und 1 At. Kieselsäure als bestehend aus 1 At. Kiesel und 3 At. Sauerstoff. — Beim Bor hat man,

igitized by Google

hinsichtlich der Zusammensetzung seiner Säure, eine gleiche Annahme gemacht, darum, weil in neuerer Zeit borsaure Salze entdeckt worden, welche das Sauerstoffverhältniss 3 : 1 darbieten. Man betrachtet demnach den Borax, in welchem das Sauerstoffverhältniss = 6 : 1, ungeachtet er alkalisch reagirt, als ein saures Salz.

Der Kohlenstoff bietet zwar in seinen Verbindungen mit Chlor, Sauerstoff u. s. w. Multipla dar; allein da sich Kohlenmetalle nicht auf dem Wege wie Schwefel- und Chlormetalle bilden lassen; das Verhalten des Kohlenstoffs zum Wasserstoff auch ein ganz anderer ist, wie das Verhalten des Schwefels, Chlors u. s. w. zu diesem Element, so finden die vorhin beim Schwefel und Chlor gemachten Schlüsse hier keine Anwendung. Man hat sich also daran gehalten, dass die Oxydationsstufen des Kohlenstoffs im Verhältniss 1 : 2 stehen, und dass in denjenigen kohlensauren Salzen, die man wegen ihrer gröfseren Stabilität als neutral betrachtet (ungeachtet sie alkalisch reagiren) der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Base wie 2 : 1 verhält. Darnach hat man angenommen, 1 At. Kohlensäure bestehe aus 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff. Diese Ansicht ist indess nicht ganz ungetheilt angenommen. Die französischen Chemiker betrachten 1 At. Kohlensäure = 1 At. Kohle + 1 At. Sauerstoff, wobei sie denn natürlich 1 Atome neutrales kohlensaures Salz = 2 At. Säure + 1 At. Base setzen müssen.

3. Die Isomorphie gewisser Körper. Wie in dem Artikel Isomorphie näher gezeigt werden soll, ist es eine durch Mitscherlich entdeckte Thatsache, dass gewisse Körper, z. B. gewisse Oxyde, bei denen man, geleitet durch die vorhin dargelegten Grundsätze, ein gleiches Verhältniss zwischen der Atomenanzahl des Sauerstoffs und des Radikals angenommen hat, bei ihrer Verbindung mit andern Körpern in derselben Krystallform anschiefsen, und einander in diesen Verbindungen ohne Veränderung der Form nach ganz unbestimmten Verhältnissen ersetzen können. So hatte man im Kupferoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Nickeloxyd, Zinkoxyd, Kalk u. s. w. schon früher 1 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall angenommen, und diese Oxyde, verbunden mit derselben Säure in demselben Atomenverhältniss und mit demselben Wassergehalt, geben Salze von gleicher Krystallform. Man nennt sie daher isomorph. Eine andere Gruppe solcher isomorphen Körper bilden Thonerde, Eisenoxyd u. s. w., die man schon früher als zusammengesetzt aus 3 At. Sauerstoff auf 1 oder 2 At. Metall ansah; ferner Phosphorsäure und Arsensäure, in denen man 5 At. Sauerstoff auf 1 oder 2 At. Radikal annahm.

Dergleichen Thatsachen haben zu der Verallgemeinerung geführt, dass wenn zusammengesetzte Körper sich isomorph erweisen, sie, in Betreff der Atomenanzahl ihrer Bestandtheile, eine gleiche Zusammensetzung haben. So ist die Titansäure isomorph mit dem Zinnoxyd, und da man in dem letzteren 2 At. Sauerstoff auf 1 At. Metall annimmt, hält man sich berechtigt, das nämliche Verhältniss auch für die Titansäure anzunehmen. Die mangansauren Salze sind, bei gleicher Base und gleichem Wassergehalt, isomorph mit den schwefelsauren; daraus schliefst man denn, dass die Mangansäure, wie die Schwefelsäure, 3 Atome Sauerstoff auf 1 At. Radikal enthalte; eben so folgert man aus der Isomorphie der übermangansauren Salze mit den überchlorsauren, dass die Uebermangansäure, wie die Ueberchlorsäure, 7 At. Sauerstoff auf 2 At. Radikal einschliefse, und beide Schlüsse werden noch dadurch verstärkt, dass die genannten Säuren des Mangans respective 3 und 3,5 Mal so viel Sauerstoff enthalten

Digitized by Google

als das mit dem Kalk isomorphe und daher 1 At. Sauerstoff enthaltende Manganoxydul.

Auf diese Weise giebt die Isomorphie ein Mittel an die Hand, mit einem in diesem hypothetischen Gebiete immer bedeusend zu nennenden Grade von Wahrscheinlichkeit die relative Atomenmenge der Bestandtheile von Verbindungen festzusetzen, selbst wenn nur Eine Verbindung zwischen zwei gegebenen Elementen bekannt ist, wie, zwischen Aluminium und Sauerstoff, die Thonerde.

Uebrigens ist zu bemerken, dass der Satz: Alle isomorphen Körper haben, in Bezug auf das Atomenverhältniss ihrer Bestandtheile, eine gleiche Zusammensetzung, nicht umgekehrt werden darf, da die Erfahrung lehrt, dass Körper, denen man eine solche Zusammensetzung beizulegen Ursache hat, nicht immer isomorph sind. So sind Baryt, Strontian, Bleioxyd, in welchen man 1 At. Metall auf 1 At. Sauerstoff annimmt, unter sich isomorph, nicht aber mit Kupferoxyd, Eisenoxydul, Zinkoxyd u. s. w., obschon auch diese als aus gleicher Atomzahl Metall und Sauerstoff gebildet angesehen werden und unter sich wiederum isomorph sind. Allein der Kalk, dem man eine gleiche Zusammensetzung beilegt, gehört sowohl zu der einen als zu der andern Gruppe, d. h. ist dimorph oder zweier aufeinander nicht zurückführbarer Formen fähig; dies lässt vermuthen, dass die genannten Oxyde sämmtlich auch dimorph seyen, und wir noch nicht beide Formen von ihnen kennen, wie beim Kalk.

Die drei vorhergenannten Mittel zur Bestimmung der relativen Anzahl der Atome in einer Verbindung sind die üblichsten, und auch die vorzüglichsten, wiewohl man bei einigem Nachdenken leicht aus dem Gesagten einsehen wird, dass sie, selbst in den besten Fällen, immer von Annahmen ausgehen, deren Richtigkeit nicht bewiesen werden kann. Bestimmungen dieser Art bleiben demnach, bis zu einem gewissen Punkte, immer hypothetisch; das einzige völlig Sichere in ihnen ist das, was die Erfahrung unmittelbar giebt, die Multipla und die Aequivalente. Indess ist dies für die meisten Aufgaben in der Chemie, namentlich für die Aufstellung der Formeln von keinem bedeutenden Einfluss. Es hat nur einen Einfluss auf das Atomengewicht. Wie schon gesagt, sind die Aequivalente, als bestimmte Gewichtsmafsen, die Producte aus der Anzahl in das Gewicht der Atome; je gröfser man also die Anzahl annimmt, desto kleiner wird das Gewicht, und umgekehrt. Hat man aber auf irgend eine Weise die Anzahl festgesetzt, so ist dadurch, wenn das Aequivalent gegeben ist, auch das Gewicht der Atome bestimmt.

Die Bestimmung des Atomengewichts der Körper, in Bezug auf das von einem derselben, welches man gleich Eins oder gleich 100 setzt (gewöhnlich das des Sauerstoffs) hat hiernach keine Schwierigkeit, sobald die numerische Zusammensetzung einer Verbindung oder das Aequivalent einer Substanz bekannt ist.

Weifs man z. B., dass in der Schwefelsäure 40,14 Gewichtstheile Schwefel mit 59,86 Gewichtstheilen Sauerstoff oder, anders ausgedrückt, 100 Sauerstoff mit 67,055 Schwefel verbunden sind, und hat man festgesetzt, dass 1 At. dieser Säure aus 3 At. Sauerstoff und 1 At. Schwefel bestehe, so ergiebt sich das Atomgewicht des Schwefels $= 3 \times 67{,}055 = 201{,}165$, wenn das des Sauerstoffs $= 100$ angenommen wird, denn

$$100 : 67{,}055 = 300 : x, \text{ woraus } x = 201{,}165.$$

Zu demselben Schluss gelangt man, wenn man weifs, dass Silberoxyd und Schwefelsilber zu einander aequivalent sind, d. h. auf gleiche Zahl

Digitized by Google

von Silberatomen gleich viel Atome von Sauerstoff und Schwefel enthalten, und dass das Silber in dem erstern auf 7,40 Sauerstoff, und im letztern mit 14,88 Schwefel verbunden ist. Man hat dann die Proportion

$$7{,}40 : 14{,}88 = 100 : x, \text{ also } x = 201{,}165.$$

Ein anderes, lehrreiches Beispiel liefert folgende, von Berzelius gemachte Reihe von Versuchen, durch welche die Atomgewichte des Chlors, Kaliums und Silbers gefunden wurden.

1) 100 chlorsaures Kali, durch Glühen zersetzt, verloren 39,15 Sauerstoff, liefsen also 60,85 Chlorkalium zurück.
2) 100 Chlorkalium, durch salpetersaures Silberoxyd zersetzt, lieferten 192,4 Chlorsilber.
3) 100 Silber, in Salpetersäure gelöst, und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, hinterliefsen eingetrocknet 132,75 Chlorsilber.

Weifs man nun schon anderweitig, dass ein At. Chlorsäure aus 2 At. Chlor und 5 At. Sauerstoff besteht, dass, beim Glühen des chlorsauren Kalis, diese 5 Atome nebst dem 1 At. des Kalis, also in Summa 6 At. Sauerstoff fortgehen, dass das Chlorkalium, gleich dem Chlorsilber, 2 At. Chlor auf 1 At. Metall enthält, so hat man, wenn man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 100 setzt und die Atomgewichte des Chlorkaliums, Chlorsilbers und Chlors, respective mit x, y, z, bezeichnet, folgende Proportionen:

$$39{,}15 : 60{,}85 = 600 : x \text{ also } x = 932{,}56$$
$$100 : 192{,}4 = 932{,}56 : y \text{ also } y = 1794{,}5$$
$$132{,}75 : 32{,}75 : = 1794{,}5 : 2z \text{ also } 2z = 442{,}65$$

folglich:

Atomgewicht des Chlors $= z = 221{,}325$
» des Silbers $= y - 2z = 1351{,}85$
» des Kaliums $= x - 2z = 489{,}91.$

Die einzige, aber freilich mitunter grofse Schwierigkeit besteht hier in der genauen Ausmittlung der Zusammensetzung solcher Verbindungen, die zur sichern Festsetzung der Atomgewichte anwendbar sind. Die meisten und genauesten Bestimmungen dieser Art verdankt man Berzelius; die von ihm gegebenen, und jetzt fast allgemein angenommenen Atomgewichte findet man unter diesem Namen in dem vorhergehenden Artikel zusammengestellt.

Aufser der bereits angeführten Art, die Atomgewichte zu bestimmen, giebt es noch eine, von ihr gänzlich verschiedene, die man die physikalische nennen könnte.

Sie beruht auf dem von Dulong und Petit entdeckten merkwürdigen Gesetze, dass die specifischen Wärmen der elementaren Körper bezogen auf gleiche Gewichtsmengen von ihnen im starren Zustand, sich umgekehrt verhält, wie die Atomgewichte derselben, oder anders gesagt, dass das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht für alle Elemente eine und dieselbe constante Gröfse ist. Sobald man also für einen Körper die specifische Wärme und das Atomgewicht und für einen zweiten Körper jene Wärme kennt, ist damit auch das Atomgewicht des letzteren gegeben.

Inwiefern das Dulong-Petit'sche Gesetz begründet sey, wird aus folgender Tafel erhellen, worin die specifische Wärme des Wassers = 1 gesetzt ist:

Digitized by Google

	Specifische Wärme.	Atomgewicht.	Product aus der spec. Wärme in das Atomgewicht.
Wismuth	0,0288	886,9	25,54*
Blei	0,0293	1294,5	37,93
Gold	0,0298	1243,0	37,04
Platin	0,0314	1233,3	38,73
Zinn	0,0514	735,3	37,79
Silber	0,0557	1351,6	75,29*
Zink	0,0927	403,2	37,38
Tellur	0,0912	802,1	73,15*
Kupfer	0,0949	395,7	37,55
Nickel	0,1035	369,7	38,26
Eisen	0,1100	339,2	37,31
Kobalt	0,1498	369,0	55,28*
Schwefel	0,1880	201,16	37,80

Die in Spalte III stehenden Atomgewichte sind die gegenwärtig von Berzelius angenommenen. Wie man sieht, sind die Producte aus ihnen in die specifischen Wärmen bei neun der dreizehn untersuchten Elemente so nahe einander gleich, dass man die Verschiedenheiten unbedenklich Beobachtungsfehlern oder sonstigen kleinen Störungen zuschreiben kann. Nur bei vier Elementen (den in der Tafel mit * bezeichneten) finden sich bedeutende Abweichungen. Beim Silber und Tellur ist das erwähnte Product doppelt so grofs als gewöhnlich, beim Wismuth hat es $^2/_3$ und beim Kobalt $^4/_5$ seines normalen Werths.

Begreiflich würden diese Abweichungen verschwinden, wenn man sich dazu verstehen wollte, das bei den neun Elementen gefundene Gesetz als Regulativ zu betrachten, und darnach die Atomgewichte der übrigen vier abzuändern. Man müsste demzufolge das Atomgewicht beim Silber und Tellur auf die Hälfte herabsetzen, beim Wismuth auf das Anderthalbfache erheben und beim Kobalt um ein Drittel verringern. Die Halbirung des Atomgewichts beim Silber und Tellur hat im Grunde keine Schwierigkeit; beim Silber spricht sogar für sie, wie H. Rose gezeigt hat, die Zusammensetzung einiger Fahlerze; auch die Isomorphie des Silberoxyds, welches nach einer solchen Halbirung 2 At. Sauerstoff enthalten würde, mit dem Natron, in welchem man, weil das Natriumhyperoxyd aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff bestehend angesehen wird, ohne Zwang gleichfalls 2 At. Sauerstoff annehmen könnte, würde einen Grund für die Halbirung abgeben. Etwas mehr Schwierigkeit fände sich beim Wismuth, doch liefse sich dieselbe beseitigen. Nimmt man, wie gegenwärtig, das Atomgewicht des Wismuths = 886,9, so besteht das Oxyd aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff; erhebt man aber das Atomgewicht auf die Zahl 1330,35, welche auch früher für dasselbe angenommen ward, so muss man das Oxyd aus 2 At. Metall und 3 At. Sauerstoff bestehen lassen. Nun hat zwar Stromeyer ein Hyperoxyd dieses Metalls entdeckt, welches um die Hälfte mehr Sauerstoff enthält, als das Oxyd und welches man also, bei Annahme des letzteren Atomgewichts aus 2 At. Metall und $4^1/_2$ At. Sauerstoff zusammengesetzt annehmen müsste, wozu man sich, wegen der gebrochenen Zahl, nicht gern verstehen mag. Allein die Schwierigkeit würde verschwinden, wenn man sich die, an sich gar nicht unwahrscheinliche und durch

Digitized by Google

Analogie bei anderen Metallen mehrfach unterstützte Hypothese erlauben wollte, dass jenes Hyperoxyd eine salzartige Verbindung sey von 1 Atom Oxyd und 1 Atom eines Bioxyds, bestehend aus 2 Atomen Metall (2 × 1330,35) und 6 At. Sauerstoff. Durch diese Annahme würde das Wismuthoxyd aus der Reihe der einatomigen Basen heraustreten, mit denen es auch sonst in seinem chemischen Verhalten wenig Uebereinstimmung zeigt; auch würde der Dampf des Chlorwismuths, dessen Dichtigkeit neuerlich Jacquelain bestimmte, ein einfacheres Verdichtungsverhältniss bekommen. Nur beim Kobalt würde bisjetzt eine nicht zu hebende Schwierigkeit bleiben; denn wenn man das Atomgewicht dieses Metalls von 369 auf 246 herabsetzt, müsste man im Oxyd 3 At. Metall und 2 At. Sauerstoff annehmen, was nicht nur für ein Oxyd eine ungewöhnliche Zusammensetzung wäre, sondern auch die Isomorphie desselben mit andern einatomigen Oxyden gegen sich hätte. Es muss also der Zukunft überlassen bleiben, wie hier das Dulong-Petit'sche Gesetz mit den anderweitigen Erfahrungen in Einklang zu bringen ist *).

Uebrigens ist einleuchtend, dass dieses Gesetz höchstens dazu dienen kann, um das Atomengewicht eines Elements im Allgemeinen festzusetzen, nicht aber, um den numerischen Werth desselben genau zu ermitteln; dazu ist die Bestimmung der specifischen Wärme viel zu schwierig und doch auch nicht so sicher als das Resultat einer guten chemischen Analyse. Ueberdies kann es noch in Zweifel gezogen werden, ob das Gesetz, ohne weitere Correction, in aller Strenge richtig sey. Denn die specifische Wärme starrer Körper ändert sich mit der Temperatur; es müsste also schon diese Aenderung bei allen elementaren Körpern gleich seyn, was wiederum wegen der ungleichen Ausdehnbarkeit dieser Körper nicht recht wahrscheinlich ist. Auch würde das Gesetz, wenn es in aller Strenge richtig wäre, wie es scheint den Satz bedingen, dass das Volumverhältniss einer bestimmten Masse im starren und gasigen Zustande für alle Elemente ein und dasselbe wäre. Denn Dulong hat in neuerer Zeit gefunden, dass alle einfachen Gase, sowohl bei constantem und gleichem Volum als unter constantem und gleichem Druck, eine gleiche specifische Wärme haben, was so viel heifst, als, dass für gleiche Gewichtsmassen dieser Gase die specifische Wärme sich umgekehrt wie die Dichtigkeit oder das Atomgewicht verhält. Nun haben die Gase auch sämmtlich eine gleiche Ausdehnbarkeit; an der strengen Richtigkeit des Gesetzes lässt sich also hier nicht zweifeln. Wenn es aber für den gasigen Zustand richtig ist, so scheint es,

*) Zufolge einer neueren Untersuchung von Regnault, von der erst, nachdem das Obige geschrieben worden, eine vorläufige Notiz veröffentlicht ist, verschwindet auch diese Anomalie des Kobalts. Regnault hat nämlich durch Anwendung einer Methode die weniger als die Dulong-Petit'sche Fehlern ausgesetzt zu seyn scheint, gefunden, dass die specif. Wärme des Kobalts der des Nickels gleich ist. Er gelangt ferner zu dem Schlusse, dass das Atomgewicht des Urans auf das Viertel seines bisherigen Werths, d. h. auf 677,84 herabzusetzen, und das des Wismuths wieder auf seinen frühern Werth 1330,38 zu erheben sey, letzteres aus ähnlichen Gründen wie die bereits angeführten. Auch er ist der Meinung, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht in aller Strenge gültig sey, wie er denn das Product aus der specifischen Wärme in das Atomengewicht nicht nur höher als jene Physiker, sondern überdiefs von 38 bis 42 schwankend gefunden hat.

Digitized by Google

könne es nur dann für den starren Zustand richtig bleiben, falls die Gase beim Uebergang in den starren Zustand sich sämmtlich in gleichem Verhältniss verdichteten. Dies ist aber nicht der Fall.

Um sich davon zu überzeugen, braucht man nur bei verschiedenen Elementen das specifische Gewicht im starren Zustande durch das im gasigen zu dividiren, und den Quotienten mit 769,8, dem specifischen Gewicht des Wassers gegen die Luft, zu multipliciren, was letzteres geschehen muss, weil die specifischen Gewichte starrer Körper immer auf das des Wassers bezogen sind. Das Product stellt dann die Zahl der Gasvolume bei 0° und 0^{m},76 dar, die ein Volum des starren Elements von der Temperatur, bei welcher sein specifisches Gewicht bestimmt worden, liefern würde. Auf diese Weise findet man, dass

1 Vol. Schwefel	giebt	$\frac{2,09}{6,65} \cdot 769,8 =$	242	Vol.	Schwefelgas
1 Vol. Phosphor	»	$\frac{1,77}{4,326} \cdot 769,8 =$	315	»	Phosphorgas
1 Vol. Chlor	»	$\frac{1,33}{2,44} \cdot 769,8 =$	420	»	Chlorgas
1 Vol. Brom	»	$\frac{2,966}{5,393} \cdot 769,8 =$	423	»	Bromgas
1 Vol. Jod	»	$\frac{4,95}{8,701} \cdot 769,8 =$	438	»	Jodgas
1 Vol. Arsen	»	$\frac{5,76}{10,365} \cdot 769,8 =$	428	»	Arsengas
1 Vol. Quecksilber	»	$\frac{13,56}{6,978} \cdot 769,8 =$	1496	»	Quecksilbergas

woraus die Verschiedenheit des Verhältnisses der Volume eines elementaren Körpers in beiden Aggregatzuständen genugsam hervorleuchtet. Diese Verschiedenheit entspringt nicht etwa daraus, dass bei einigen Elementen, z. B. beim Schwefel, Phosphor, Quecksilber, das wirkliche specifische Gewicht von dem aus den Atomgewichten berechneten um gewisse Multipla abweicht; sie bleibt auch vielmehr, wenn diese Abweichung nicht existirte, wie man unter andern an den Volumen des Schwefel- und Phosphorgases ersehen kann, wenn man sie respective mit 3 und 2 multiplicirt.

Noch mehr geht dies aus folgender Uebersicht hervor, worin die Gasvolume berechnet sind, die ein Volum verschiedener starrer Elemente liefern würde, wenn die Dichtigkeit ihrer Gase den jetzt angenommenen Atomgewichten proportional wäre.

1	Vol.	Kalium	würde	liefern	125	Vol.	Gas bei 0° u. 0^{m},76
1	»	Natrium	»	»	233	»	»
1	»	Tellur	»	»	533	»	»
1	»	Silber	»	»	541	»	»
1	»	Antimon	»	»	580	»	»
1	»	Selen	»	»	610	»	»
1	»	Blei	»	»	612	»	»
1	»	Zinn	»	»	692	»	»
1	»	Wismuth	»	»	778	»	»
1	»	Molybdän	»	»	1003	»	»
1	»	Wolfram	»	»	1027	»	»
1	»	Gold	»	»	1090	»	»

Digitized by Google

1	Vol.	Rhodium	würde	liefern	1179	Vol. Gas bei 0° u. 0^{m},76	
1	»	Platin	»	»	1217	»	»
1	»	Zink	»	»	1245	»	»
1	»	Palladium	»	»	1279	»	»
1	»	Kupfer	»	»	1569	»	»
1	»	Nickel	»	»	1583	»	»
1	»	Eisen	»	»	1605	»	»
1	»	Kobalt	»	»	1608	»	»
1	»	Mangan	»	»	1621	»	»

Die hier aufgeführten Gase sind zwar insgesammt hypothetisch, und die ihnen beigelegten Dichtigkeiten nicht minder; indess, wenn sie existiren könnten, würden sie doch, so weit wir jetzt zu beurtheilen vermögen, keine andere Dichtigkeiten haben als entweder die vorausgesetzten oder einfachen Multipla oder Submultipla von ihnen, und dabei würden denn doch immer die Verhältnisse der Volume in beiden Aggregatzuständen für verschiedene Elemente im Allgemeinen sehr verschieden ausfallen. Bei solchen Verschiedenheiten, scheint es, könne das Dulong-Petit'sche Gesetz, wenn es für den Gaszustand richtig ist, im Allgemeinen nicht für den Zustand der Starrheit strenge gültig bleiben. Sehr viel Licht würde über diesen wichtigen Gegenstand verbreitet werden, wenn man die specifische Wärme von Dämpfen wie die des Schwefels, Phosphors, Jods u. s. w. genau ermitteln wollte.

Aus vorstehenden Tafeln ersieht man übrigens, dass, obgleich das besagte Volumenverhältniss im Allgemeinen von Element zu Element verschieden ist, es dennoch bei einigen derselben so sehr der Gleichheit nahe kommt, dass man die Abweichungen davon ganz füglich den Mangelhaftigkeiten der Bestimmung des specifischen Gewichts der Elemente im nicht-gasigen Zustande zuschreiben kann. Diese nahe Gleichheit zeigen erfahrungsmäfsig Chlor, Brom, Jod, Arsen, und, der Hypothese nach, unter andern: Kupfer, Nickel, Eisen, Kobalt, Mangan. Bei andern Elementen, z. B. beim Kalium und Natrium, scheinen in diesen Verhältnissen einfache Beziehungen stattzufinden, wie sie Gay-Lussac schon vor vielen Jahren beim Alkohol und Schwefelkohlenstoff aufgefunden hat. Wo dergleichen einfache Beziehungen indess nicht durch Erfahrung nachzuweisen sind, hat man für jetzt keinen grofsen Werth auf sie zu legen, und zwar darum, weil die berechneten specifischen Gewichte der noch nicht dargestellten oder gewägten Gase aus doppeltem Grunde hypothesisch sind, einmal, weil sie den Atomgewichten proportional angenommen wurden, und dann, weil die Atomgewichte selbst vielleicht gegen ein Multiplum oder Submultiplum von ihnen ausgetauscht werden müssen. Nimmt man das Atomgewicht des Silbers nicht = 1351,6, wie in vorstehender Tafel, sondern = 675,8, so würde 1 At. Silber 1082 Vol. Gas geben; eben so würde das Wismuth, wenn man sein Atomgewicht = 1330,3 setzt, nicht das 778fache, sondern das 519fache seines Volumes an Gas liefern.

Wir haben diese Verhältnisse nur aus dem Grunde hier berührt, weil sie in neuerer Zeit von Dumas benutzt worden sind, um das Volum der Atome zu berechnen. Er geht von dem Satze aus: Wie sich verhält die Dichtigkeit eines Elements zum Volum desselben, so verhält sich das Atomgewicht seiner

Digitized by Google

Atome zum Volum derselben*). Es bedarf indess nur eines geringen Nachdenkens, um einzusehen, dass die dadurch erhaltenen Zahlen keineswegs die Volume der Atome vorstellen. Sie sind nichts, als die Umkehrungen der Zahlen für die Gasvolume, nur dass die specifischen Gewichte der starren Elemente nicht durch Multiplication mit 869,8 auf das der Luft, und die Atomgewichte nicht durch Division mit 100 und Multiplication mit 1,1026 in specifische Gewichte, bezogen auf das der Luft, verwandelt worden.

Das Vorhergehende enthält die wesentlichen Grundsätze der Atomtheorie. Es knüpfen sich zwar an diese Theorie noch mancherlei Betrachtungen über die innere Constitution der Körper, allein sie alle sind ihrer Natur nach so hypothetisch, dass wir sie hier füglich übergehen zu können glauben. Selbst eine der zunächst liegenden und deshalb öfter erörterten Fragen, nämlich, wie die Atome eines Elements sich mit einem oder zweien eines andern verbinden können, kann, mindestens für jetzt, nicht anders als hypothetisch beantwortet werden, wie man leicht aus dem, was bei Bestimmung der relativen Anzahl der Atome gesagt ist, abnehmen kann. Das Sichere dabei reducirt sich auf die Multipla, für welche sich zwar einige specielle, mit der Natur der Körper zusammenhängende Regeln, aber keine allgemeinen Gesetze nachweisen lassen. Ueberhaupt gilt hier die Bemerkung, dass, obwohl die Betrachtungen über die innere Constitution fast unabweisbar dazu nöthigen, von Atomen oder Theilchen zu sprechen, man doch in der ganzen Chemie bei dem Quantitativen ohne die Annahme von Atomen durchaus eben so weit kommt, als mit derselben. Die Atome sind nur Bezeichnungen für gewisse Gewichtsmassen, welche man eben so gut mit irgend einem andern Worte belegen kann und wirklich belegt hat, wie z. B. Massentheil, Mischungsgewicht u. s. w. Aus der Annahme von Atomen ist bisher noch nicht eine einzige bestimmte, numerische Folgerung gezogen worden, die man nicht hätte auch ohne dieselbe ziehen können. Dessenungeachtet würde man Unrecht thun, die Atome ganz verwerfen zu wollen. Zur Fixirung der Ideen, als erste Anknüpfungspunkte, um sich wenigstens ein Bild von dem inneren Vorgängen zu machen, sind und bleiben sie immer nützlich, wenngleich es nicht zu läugnen ist, dass die bloſse Annahme von Atomen niemals etwas erklärt, sondern immer noch Voraussetzungen hinzugefügt werden müssen, die mindestens eben so willkührlich und hypothetisch sind als jene.

Die Geschichte der Atomentheorie, wenn man darunter Alles begreifen will, was die erste Entdeckung und weitere Nachweisung der chemischen Mischungsgesetze betrifft, ist zu innig mit der ganzen Geschichte der neueren Chemie verwebt, als dass sie abgesondert behandelt werden könnte. Es mag daher genügen, hier einige der Hauptpunkte hervorzuheben.

Das Gesetz der Aequivalente ist am frühsten wahrgenommen. Die ersten Andeutungen davon finden sich bei Wenzel (Lehre von der chemischen Verwandtschaft, Dresden 1777) und Bergman (*De diversa phlogisti quantitate in metallis*, *Upsalae* 1782). Ersterer beobachtete die Ungestörtheit der Neutralität bei Wechselzersetzung neutraler Salze, Letzterer bei Fällung eines Metallsalzes durch ein anderes Metall. Am

*) *Traité de chimie, T. t. Introduct. XLV.*

Digitized by Google

bestimmtesten und ausführlichsten ist es aber von J. B. Richter (Ueber die neueren Gegenstände der Chemie St. 7—9 (1796—98) nachgewiesen, der überhaupt als der Schöpfer des mathematischen Theils der Chemie, den er mit dem Namen Stöchiometrie belegte, anzusehen ist.

Das Gesetz der vielfachen Verhältnisse ist wohl zuerst ums Jahr 1801 von Proust nachgewiesen, der überhaupt die Bestimmtheit der chemischen Verbindungen mit Glück gegen die entgegengesetzte Lehre Berthollet's vertheidigte; aber zur Allgemeinheit erhoben wurde es erst von Dalton, daher man auch ihn nicht mit Unrecht als den Entdecker dieses Gesetzes betrachtet.

Dalton war es auch, der beiden Gesetzen die atomistische Erklärungsweise in der Bestimmtheit und Allgemeinheit unterlegte, wie sie zu Anfange dieses Artikels ausgesprochen ward (*A new system of chemical philosophy. Manchester* 1808, und schon früher in den *Memoirs of the literary and philosph. society of Manchester* 1803). Er wird daher als der Urheber der Atomentheorie betrachtet, wiewohl sich Andeutungen dazu schon in dem Werke seines Landsmannes Higgin: *A comparative view of the phlogistic and antiphlogistic theories* (1789) vorfinden.

Eine wesentliche Erweiterung erhielten die beiden zuvor genannten Gesetze im J. 1808 von Gay-Lussac durch Uebertragung derselben von den Gewichten auf die Volume (*Mém. de la societé d'Arcueil, T. II. p.* 207), indem dadurch zu den Multiplis und Aequivalenten noch ein neues wichtiges Element in der chemischen Constitution der Körper, das der Verdichtung, eingeführt wurde. Endlich ist es Berzelius, der sich das unvergängliche Verdienst erworben, durch eine mehr als ein Vierteljahrhundert fortgesetzte Reihe genauer Analysen die sichersten Data zur numerischen Begründung dieses Zweiges der Chemie, des wissenschaftlichsten der ganzen Wissenschaft, geliefert zu haben Ihm verdankt man auch seit 1813 die Einführung der jetzigen chemischen Formeln. *P.*

Atramentstein ist ein durch Verwitterung des Eisenkieses und der Feuersetzarbeiten entstehendes Gemenge aus schwefelsaurem Eisenoxyd (Misy), Eisenoxyd (Vitriolroth) und unzersetzten Theilen von Eisenkies, Eisen- und Kupfervitriol; es kommt in den Gruben des Rammelsberges am Harze vor. *P.*

Atropasäure. Nach Richter ist das Atropin in der Belladonna an eine eigenthümliche Säure, die Atropasäure, gebunden. Er erhielt dieselbe, indem er die ammoniakalische Flüssigkeit von der Ausfällung des Atropins (siehe Atropin, Bereitung nach Richter) durch Erhitzen und Verdampfen von dem Ammoniak befreite (?), dann mit Kalilauge sättigte (?), mit Thierkohle entfärbte, bis fast zum Trocknen abbrauchte und das atropasaure Kali durch verdünnte Schwefelsäure zerlegte, wo dann die Atropasäure in langen zugespitzten Krystallen anschoss. Die geringe Menge, welche er erhielt, erlaubte nicht, die Eigenthümlichkeit derselben mit aller Sicherheit zu erweisen. Sie war flüchtig und unterschied sich von der Benzoesäure dadurch, dass sie mit Eisenoxydsalzen nicht den characteristischen Niederschlag hervorbrachte. (J. f. pract. Chem. Bd. XI. S. 29 u. f. *O.*

Atropin. *Atropinum.* Alkaloid; von Geiger und Hesse und von Mein in der *Atropa Belladonna* (Familie des Solaneen) entdeckt. Zusammensetzung: $C_{34}\ H_{46}\ N_2\ O_6$. J. L. Atomgewicht: 3662,86.

Digitized by Google

34 At.	Kohlenstoff.	2598,79	70,98
46 »	Wasserstoff.	287,03	7,83
2 »	Stickstoff.	177,04	4,83
6 »	Sauerstoff.	600,00	16,36
1 »	Atropin.	3662,86	100,00

Darstellung. Nach Geiger und Hesse wird das wässerige Belladonnaextract mit Wasser behandelt, die Lösung abfiltrirt mit Aetznatron bis zur alkalischen Reaction versetzt, und dann mit dem anderthalbfachen Volumen Aether geschüttelt. Der Aether, welcher das, durch das Natron von einer Säure geschiedene, Atropin hierbei aufnimmt, trennt sich schnell wieder von der Flüssigkeit, und wird abgegossen. Die Behandlung mit Aether wird auf dieselbe Weise wiederholt. Nach dem Verdampfen des Aethers bleibt das Atropin gemengt mit Fett und Chlorophyll, zurück. Man übergiefst dasselbe mit etwas Wasser, neutralisirt mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure 9 Theil Wasser), setzt dann noch einen geringen Ueberschuss derselben hinzu und schüttelt die Lösung mit nur eben so viel frisch bereiteter Blutlaugenkohle, dass die braungefärbte Flüssigkeit gelblich erscheint. Man filtrirt dann von der Kohle, und scheidet durch Natronlauge das Atropin, das nach starkem Umrühren als weifses Pulver oder in Gestalt zäher Flocken niederfällt. Die vom Atropin filtrirte Flüssigkeit und das Aussüfswasser setzen nach einiger Zeit noch einen Niederschlag von Atropin ab.

Die zum Entfärben anzuwendende Blutlaugenkohle wird dargestellt durch Eindampfen von 5 Theilen frischem Blute, dem 1 Theil kohlensaures Kali zugesetzt worden, gelindes Glühen der trocknen Masse bis zum Aufhören des Entweichens brennbarer Gasarten, Auslaugen des Rückstandes mit Wasser, Auskochen mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Eisens, und Auswaschen der Säure durch Wasser.

Nach Mein werden 24 Theile zerstofsene Belladonnawurzel mit 60 Theilen höchst rectificirten Weingeist mehrere Tage digerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand mit derselben Menge Weingeist auf gleiche Weise behandelt. Den vereinigten und filtrirten geistigen Auszügen giebt man 1 Theil Kalkhydrat hinzu, das man mit ein wenig der Flüssigkeit vorher angerieben hat, und lässt sie 24 Stunden damit in Berührung, während welcher Zeit man öfters umschüttelt. Die Flüssigkeit wird dann von dem starken Niederschlage abfiltrirt, durch Zugeben von verdünnter Schwefelsäure schwach sauer gemacht und der dadurch entstandene Gyps ebenfalls durch Filtration getrennt. Hierauf destillirt man bis über die Hälfte ab, vermischt den Rückstand in der Retorte mit 6 — 8 Theilen Wasser, und lässt in gelinder Wärme den Weingeist vollständig verdampfen. Die zurückbleibende wässerige Flüssigkeit wird, wenn sie trübe ist, filtrirt, bis auf 2 Theile eingeengt und nach dem Erkalten in flachen Gefäfsen mit so viel einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali vermischt, dass sie schmutzig trübe erscheint, wonach sich in der Ruhe ein Harz absetzt, das man durch Filtration trennt. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Kali ist natürlich zu vermeiden, weil dadurch zugleich Atropin gefällt werden würde. Die vom Harze befreite Flüssigkeit, welche das schwefelsaure Atropin enthält, wird nun mit kohlensaurem Kali in geringem Ueberschusse zur Abscheidung des Atropins versetzt. Man lässt den entstandenen gallert-

Digitized by Google

artigen Niederschlag von Atropin ungefähr 24 Stunden in der Flüssigkeit, wonach er etwas krystallinisch wird und leichter die Flüssigkeit entlässt; dann sammelt man ihn auf einem Filter, süfst ihn nicht oder doch nur sehr wenig aus, weil er sich feucht in dem noch unreinen Zustande ziemlich reichlich in Wasser löst, befreit ihn durch Pressen von der Mutterlauge und trocknet ihn. Nach dem Trocknen wird dies unreine Atropin zerrieben, zur Reinigung mit ein wenig Wasser zu einem Teige angerührt und von diesem durch Pressen zwischen Papier das Flüssige entfernt. Der Rückstand ist ziemlich reines Atropin, das durch Auflösen in 5 Theilen erwärmten höchst rectificirten Weingeist, Ausgiefsen der Lösung auf das 6- bis 8fache Volumen Wasser und langsames Verdunsten, in Krystallen gewonnen werden kann. Durch Pressen und Umkrystallisiren lassen sich dieselben vollkommen rein erhalten. Mein erhielt nach dieser Methode von 12 Unzen Belladonnawurzel ohngefähr 12 Gran Atropin; Brandes von 5 Pfund 12 Jahr alter Wurzel 34 Gran reines und einige Grane unreines Atropin.

Nach Richter erhält man das Atropin auf folgendem Wege: 8 Pfund grob gepulverte Belladonnawurzel werden vollständig mit kaltem Wasser ausgezogen; der Auszug auf ohngefähr 20° R. erwärmt, und in einem hölzernen Gefäfse durch Zusatz von Hefe in Gährung gebracht. Nach drei Tagen filtrirt man, und erhitzt das Filtrat zur Abscheidung von Eiweifs und Hefe bis zum Kochen. Die von den ausgeschiedenen Substanzen getrennte Flüssigkeit wird zur Consistenz eines dünnen Extracts eingedampft, mit 8 Unzen Ammoniakflüssigkeit zusammengebracht und 24 Stunden hindurch mit 4 Pfund Weingeist digerirt. Der geistige Auszug, welcher das Atropin an eine eigenthümliche Säure, die Atropasäure (siehe diese) gebunden, Schillerstoff, Extractivstoff und Kali- und Ammoniaksalze enthält, wird durch Destillation von dem Weingeiste befreit und der Rückstand im Wasserbade wieder zur Extractconsistenz abgedampft. Das Extract behandelt von neuen mit 2 Unzen Ammoniakflüssigkeit und 1 Pfund höchst rectificirten Weingeiste. Nachdem durch Schütteln eine gleichförmige Masse entstanden ist, setzt man 1 Pfund Aether hinzu und schüttelt tüchtig durch einander; Extractivstoff scheidet sich dadurch als eine extractartige Masse ab. Nach einiger Ruhe decantirt man die fast wasserklare ätherisch-geistige Tinktur und destillirt im Wasserbade Aether und Weingeist ab. Der vollkommen von Aether und Weingeist befreite, durch ein wenig Wasser zu Syrupconsistenz verdünnte Rückstand wird nun mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wodurch sich beim Umrühren das Atropin als gelblich brauner Niederschlag ausscheidet, den man mit Ammoniakflüssigkeit abspühlt. Um das Atropin zu reinigen, wird es zur Entfernung des anhängenden Ammoniaks unter ein wenig Wasser im Wasserbade geschmolzen, dann mit seinem sechszehnfachen Gewichte Wasser erwärmt und mit höchstverdünnter Schwefelsäure (1 Säure 19 Wasser) ein wenig übersättigt, worauf man ein Viertheil vom Gewichte des unreinen Atropins Blutlaugenkohle zusetzt, umrührt, im Dampfbade bis zum Kochen erhitzt und dann filtrirt. Das Filtrat wird bis zum Erscheinen kleiner spiefsiger Krystalle, die aber nicht beständig sind, sondern sich durch Umrühren wieder zertheilen lassen, abgedampft, die concentrirte Lösung des schwefelsauren Atropins mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, wo sich das Atropin als vollkommen weifser Niederschlag abscheidet. Gut mit Ammoniakflüssigkeit abgewaschen und durch Schmelzen unter ein

Digitized by Google

wenig heifsem Wasser von anhängendem Ammoniak befreit, kann es als rein angesehen werden. (J. f. pract. Chem. Bd. XI. S. 29 u. f.

Eigenschaften. Das Atropin krystallisirt aus der heifs bereiteten wässerigen Lösung beim Erkalten, aus der geistigen Lösung beim Verdampfen, in farblosen büschelförmig vereinigten Nadeln; es ist ohne Geruch, besitzt einen widrig bittern, etwas scharfen Geschmack; reagirt stark alkalisch; bei gewöhnlicher Temperatur ist es unveränderlich, mäfsig erhitzt schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen giebt es die Producte stickstoffhaltiger Körper, ein Theil wird dabei unzersetzt verflüchtigt. Zur Auflösung bedarf es ungefähr 500 Theile kaltes und 30 Theile siedendes Wasser, 8 Theile kalten Alkohol, 63 Theile kalten und 32 Theile erwärmten Aether (Geiger u. Hesse); Terpentinöl, Mandelöl und Ammoniakflüssigkeit lösen es ebenfalls. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, das Atropin wird in derselben bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei anhaltendem Erhitzen schneller zersetzt, auch beim Verdampfen der alkoholischen und ätherischen Lösung zeigt sich ein widriger Geruch, der dem unreinen Atropin eigen ist, und der von Zersetzungsproducten herzurühren scheint. In der wässerigen Lösung bewirken Gold- und Platinchlorid gelbliche Niederschläge, Galläpfelaufguss einen weifsen Niederschlag. Die feuerbeständigen Alkalien zersetzen in dieser Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur das Atropin allmälig, beim Erwärmen sehr schnell; Ammoniak wirkt selbst in der Wärme nicht zersetzend, und die kohlensauren und Erdalkalien bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht; Blutlaugenkohle aber zersetzt wie die feuerbeständigen Alkalien das Atropin schon ziemlich schnell bei gewöhnlicher Temperatur, und sehr schnell beim Erwärmen.

Aus dieser leichten Zersetzbarkeit des Atropins ergeben sich für seine Darstellung die Regeln: erhöhte Temperatur, beträchtlichen Ueberschuss von feuerbeständigen Alkalien, und Blutlaugenkohle, besonders länger fortgesetzte Einwirkung derselben, möglichst zu vermeiden. Die verdünnten Säuren werden durch das Atropin vollständig neutralisirt, es entstehen die Atropinsalze (siehe diese). Das Atropin zeigt die starken Wirkungen der Belladonna in hohem Grade; die verdünnteste wässerige Lösung desselben erweitert die Pupille.

Atropinsalze. Man erhält die Atropinsalze durch Sättigen der in Wasser gelösten Säuren mit Atropin und Verdampfen der Flüssigkeit, theils krystallisirt, theils als gummiartige Massen. Sie lösen sich im Allgemeinen in Wasser und Weingeist leicht, und besitzen den bittern Geschmack und die Wirkung des Atropins. In der Auflösung derselben wird das Atropin durch anhaltendes Erhitzen und durch Blutlaugenkohle, jedoch etwas weniger schnell, als in den Auflösungen des reinen Alkaloids zersetzt (siehe Atropin).

Essigsaures Atropin. Ist krystallisirbar; die Essigsäure entweicht leicht beim Erwärmen zum Theil.

Salpetersaures Atropin. Gummiähnliche Masse, an der Luft feucht werdend.

Salzsaures Atropin. Durch Sättigen des Atropins mit trocknem salzsauren Gase in Liebigs Apparate erhält man eine geschmolzene durchsichtig gelbliche Masse, die beim Auflösen in Wasser und Verdampfen, luftbeständige, glänzende, sternförmig gruppirte Krystalle

giebt. Dieselben Krystalle werden beim Sättigen der wässerigen Säure mit Atropin durch langsames Verdampfen erhalten.

Schwefelsaures Atropin. Leicht krystallisirbar. 20 Gran Atropin erforderten nach Brandes 2,82 Gr. wasserfreie Schwefelsäure zur Sättigung. Hieraus berechnet sich das Atomgewicht des Atropins zu ohngefähr 3553. Nach Geigers Analyse des schwefelsauren Atropins ist das Atomgewicht 3633.

Weinsaures Atropin. Durchsichtige gummiähnliche Masse, an der Luft etwas feucht werdend. *O.*

Krokonsaures Atropin. Gelbe nicht krystallinische Masse.

Rhodizinsaures Atropin. Hyacinthrothe durchscheinende Masse.

Attalo s. Anatta.

Attraction, s. Verwandtschaft.

Aufbrausen (*Effervescere*), das Entweichen gasförmiger Substanzen aus Flüssigkeiten unter Geräusch und Aufschäumen, namentlich das rasche Entweichen, ohne Anwendung äufserer Wärme, z. B. der Kohlensäure bei Zersetzung kohlensaurer Salze, des Wasserstoffgases beim Auflösen von Zink und Eisen in Salzsäure, des Salpetergases bei Auflösung von Kupfer in Salpetersäure u. s. w. *P.*

Aufgiefsen oder Infundiren heifst, einem Körper durch Uebergiefsen mit einer Flüssigkeit Theile entziehen, welche in dieser Flüssigkeit löslich sind. Nach der Natur der letzteren unterscheidet man einen wässerigen, alkoholischen etc. Aufguss, und nach der angewandten Temperatur einen kalten, warmen und heifsen Aufguss. Im engeren Sinne nennt man in der Pharmacie jedoch nur das Produkt der Einwirkung von kaltem oder siedendem Wasser auf Pflanzenstoffe einen Aufguss oder ein Infusum. Die zu dieser Operation dienlichen Gefäfse sind die sogenannten Infundirbüchsen, von Zinn oder Porzellan, welche mit wohlschliefsenden Deckeln versehen sind, und häufig nach geschehener Infusion, noch eine Zeitlang im Wasserdampfbade erwärmt werden. Im Allgemeinen zieht man einen Aufguss einer Abkochung vor, sobald der zu extrahirende Stoff flüchtige Bestandtheile enthält. *R.*

Auflösen, Lösen (*Dissolvere*), Auflösung, Lösung (*Dissolutio*, *Solutio*) heifst der Vorgang, bei welchem ein starrer Körper, zuweilen auch ein flüssiger, sich mit einem anderen, flüssigen Körper zu einem homogenen und zwar flüssigen Ganzen verbindet. So sagt man, Kochsalz löse sich in Wasser, Zink in Schwefelsäure, ätherisches Oel in Alkohol. Denjenigen Körper, der den andern in sich aufnimmt, und den man, obwohl nicht mit Recht, als den thätigen bei diesem Vorgange anzusehen pflegt, nennt man das Auflösungsmittel oder Lösemittel (*Menstruum*, *Dissolvens*), während der zweite, den man gewöhnlich als leidend betrachtet, der aufzulösende oder aufgelöste Körper (*corpus solvendum* oder *solutum*) genannt wird. So sind in den angeführten Beispielen Wasser, Schwefelsäure, Alkohol, die Lösemittel, dagegen Kochsalz, Zink und ätherisches Oel die aufzulösenden Körper. Wenn indess beide Körper flüssig sind und sie in solchem Verhältnisse vermischt werden, dass der eine den andern nicht vollständig löst, so findet man ganz in der Regel, dass jeder von ihnen die Rolle des Lösemittels und des zu lösenden zugleich übernimmt. Mischt man z. B. Aether und Wasser zu gleichen Theilen mit einander, so wird sowohl

Digitized by Google

Aether vom Wasser, als Wasser vom Aether gelöst, und man erhält, nach der Ruhe, in zwei gesonderten Schichten, ätherisches Wasser und darüber wasserhaltigen Aether. Dieselbe wechselseitige Durchdringung zeigt sich bei manchen starren Körpern, wenn sie einer Flüssigkeit in Ueberfluss hinzugesetzt werden, z. B. bei Harzen in Alkohol, zum Beweise, dass der gewöhnlich mit dem Worte Lösemittel verknüpfte Begriff des Alleinthätigen nicht naturgemäfs ist.

Bei den Auflösungen sind verschiedene Unterscheidungen zu machen. Ist das Lösemittel schon in gewöhnlicher Temperatur flüssig, so nennt man den Vorgang eine Auflösung auf nassem Wege (*Solutio via humida*); muss dagegen dasselbe erst durch Anwendung von Wärme in den Zustand der Flüssigkeit versetzt werden, findet also der Act des Lösens nur in höherer Temperatur Statt, z. B. von Wachs in Talg, so nennt man dies eine Auflösung auf trocknem Wege (*Solutio via sicca*); dahin gehört auch das Zergehen oder Schmelzen gewisser Salze, z. B. des schwefelsauren Natrons, in ihrem Krystallwasser bei höherer Temperatur, ein Vorgang, der auch wohl wässrige Schmelzung genannt worden ist.

Man unterscheidet ferner totale Auflösungen von partiellen. Erstere sind solche, wo der zu lösende Körper vollständig gelöst wird oder wenigstens bei hinreichender Menge des Lösemittels vollständig gelöst werden kann, wie z. B. der Zucker im Wasser. Letztere dagegen sind die, bei welchen auch bei jedem Ueberschuss des Lösemittels ein Rückstand bleibt. Diese Fälle, bei denen der zu lösende Körper nothwendigerweise ein aus mehren Stoffen zusammengesetzter ist, kommen besonders häufig in der organischen Chemie vor, wo man dergleichen Substanzen folgweise mit Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. behandelt, um sie von den in diesen Flüssigkeiten auflöslichen Stoffen zu befreien. Ein solches partielles Auflösen nennt man auch Ausziehen (*Extrahere*) und das Product einen Auszug (*Extract*); auch gehört hieher das Aufgiefsen, Auslaugen, Aussüfsen, Auswaschen. (S. diese Artikel.)

Unter Auflösung im engeren Sinne des Worts versteht man immer eine unmittelbare Vereinigung des zu lösenden Körpers mit dem Lösemittel, gleichviel, ob er von diesem durch blofse Hitze wieder gänzlich zu trennen ist, wie das Kochsalz vom Wasser, oder nicht, wie die wasserfreie Schwefelsäure von derselben Flüssigkeit. Im weiteren Sinne begreift man darunter jedoch auch die Fälle, wo ein Theil des Lösemittels oder der zu lösende Körper erst zersetzt werden muss, bevor eine Auflösung stattfinden kann. Dergleichen Fälle sind die Lösungen der Metalle in wasserhaltigen Säuren; bei ihnen findet zunächst, vermittelst Wasserzersetzung, eine Oxydation Statt, und es sind eigentlich die so gebildeten Metalloxyde, die sich in der wässerigen Säure auflösen. Aehnlichergestalt muss bei Auflösung z. B. des kohlensauren Kalks in Salpetersäure erst die Kohlensäure ausgetrieben werden.

Die Auflösungen der ersteren Art geschehen meistens ruhig, ohne Aufbrausen, allein in der Regel findet dabei eine Temperaturveränderung Statt. Häufig wird die Temperatur erniedrigt; dies ist der Fall bei der Auflösung krystallirter Salze, sie mögen wasserfrei seyn, wie Chlorkalium, Chlornatrium, Salpeter, Salmiak, oder Wasser enthalten, wie Glaubersalz. Eine Temperatur-Erhöhung tritt dagegen ein, wenn ein Salz, welches wasserhaltige Krystalle zu bilden im Stande ist, im was-

Digitized by Google

serfreien Zustande in Wasser gelöst wird, z. B. wasserfreies schwefelfreies Natron. Auch beim Vermischen sehr dichter Flüssigkeiten mit Lösemitteln, zu denen sie eine grofse Verwandtschaft haben, wird die Temperatur gesteigert, z. B. beim Auflösen von concentrirter Schwefelsäure in Wasser oder Alkohol. Bei allen Auflösungen wird endlich die Dichtigkeit des Lösemittels durch den aufgelösten Körper, wenn er specifisch schwerer als dieses ist, vergröfsert, doch scheinen dabei im Allgemeinen periodische Zusammenziehungen stattzufinden, wie sie unter dem Artikel Alkoholometrie (namentlich S. 253) für die Mischungen von Alkohol und Wasser näher beschrieben sind.

Häufig hat der zu lösende Körper eine solche Verwandtschaft zu dem Lösemittel, dass die Lösung in kurzer Zeit von selbst, oder nach geringer Bewegung der Flüssigkeit, erfolgt. Dies ist z. B. der Fall bei den zerfliefslichen Salzen in Bezug auf Wasser; auch bei Flüssigkeiten, wie Alkohol und Wasser, Aether und Alkohol. Lösen die Flüssigkeiten einander zugleich in jedem Verhältniss, wie es bei den eben genannten der Fall ist, so nennt man auch den Act der gegenseitigen Durchdringung nicht mehr ein Lösen, sondern ein Vermischen oder Mischen.

Eben so oft aber besitzt der zu lösende Körper nur eine geringe Verwandtschaft zum Lösemittel, oder einen solchen Grad von Cohäsion seiner Theilchen, dass die Auflösung nur sehr langsam erfolgt, wenn sie nicht künstlich unterstützt wird. Ein solches Hülfsmittel ist zunächst das Schütteln, sowohl in Fällen, wo beide Körper flüssig sind, wie ätherisches Oel und Alkohol, oder in denen, wo der eine starr ist, wie bei Lösung von Salzen in Wasser. Ferner wird das Auflösen befördert durch mechanische Zertheilung des zu lösenden Körpers, wie durch Pülvern, Zerreiben, Raspeln, Körnen (Granuliren) oder Laminiren, letztere beiden Operationen bei Metallen-Körper, die mit geringer Menge des Lösemittels eine zähe Masse bilden, macht man leicht löslicher, wenn man sie zuvor mit Substanzen vermischt, die das Entstehen einer solchen Masse verhindern. So befördert man die Auflösung der Harze in Weingeist, wenn man sie zuvörderst im gepulverten Zustande mit gepulvertem Glase oder Quarze mengt, ferner die des Traganths in Wasser, wenn man es gepulvert zuvor mit einigen Tropfen Weingeist zusammenreibt. Die partielle Lösung, die Operation des Ausziehens, wird auch durch mechanischen Druck auf das Lösemittel befördert, weil dieses dadurch in den Stand gesetzt wird, stärker in den auszuziehenden Körper einzudringen. Darauf beruht die Wirkung der Extractionspressen. Ein Mittel endlich, welches nicht nur das Auflösen beschleunigt, sondern auch die Menge des Aufgelösten vergröfsert, ist die Wärme. Je wärmer das Lösemittel ist, desto mehr nimmt es im Allgemeinen von dem zu lösenden Körper auf, und besonders rasch geschieht dann die Auflösung, wenn dabei die Flüssigkeit in Bewegung gesetzt wird. Daher ist das Kochen so wirksam zur Beförderung der Lösung, zumal der zu lösende Körper meist am Boden der Gefäfse liegt, der die Wärme zunächst empfängt. Hat übrigens das Lösemittel in der Wärme mehr gelöst, als es in der Kälte gelöst enthalten kann, so setzt es beim Erkalten einen Theil des Gelösten wieder ab, und je gröfser der Unterschied seiner Lösekraft in hoher und niedriger Temperatur ist, desto beträchtlicher ist der abgesetzte Theil. Darauf beruht das Krystallisiren verschiedener Salze. Bei den meisten Körpern befördert man die Auflösung, wenn man sie geradezu mit dem Lösemittel erhitzt. Bei einigen aber, z. B. bei thierischem

Digitized by Google

Leime, erreicht man diesen Grad besser durch ein frühes Einweichen oder Aufweichen (*Maceriren*) in kaltem Wasser. Es giebt auch Fälle, wo mit steigender Temperatur weniger gelöst, oder das bereits Gelöste wieder gefällt wird; diese Fälle aber, so wie diejenigen, wo dasselbe mit Vermehrung des Lösemittels eintritt, sind Folgen eingetretener Zersetzungen. *P.*

Auflöslichkeit, Löslichkeit, die Fähigkeit eines Körpers sich in einem andern zu lösen, in Betracht sowohl auf die Geschwindigkeit, mit der es geschieht, als auf die Menge dessen, was sich löst. In der Regel gehen beide Elemente einander parallel, weshalb man denn auch für gewöhnlich unter einem schwerlöslichen oder leichtlöslichen Körper eben sowohl einen solchen zu verstehen pflegt, der sich langsam oder schnell auflöst, als einen, der in geringer oder in gröfserer Menge gelöst wird. Indess kann es geschehen, dass ein Körper sich langsam, und dennoch mit der Zeit in bedeutender Menge löst. Daher hat man denn bei genauer Betrachtung des Gegenstandes die Geschwindigkeit des Auflösens von der Menge des Sichlösenden wohl zu unterscheiden. Jene hängt, aufser der Natur und Temperatur der Stoffe, von dem Cohäsionszustande des zu lösenden Körpers, von der Gröfse der Berührungsflächen, und von der Bewegung der Flüssigkeit ab; diese dagegen blofs von den beiden ersten Elementen. Die Geschwindigkeit des Auflösens ist, eben wegen ihrer Bedingheit von zufälligen oder äufseren Umständen, von keinem Belange für den Chemiker; wichtiger ist es dagegen für ihn, die Löslichkeit der Stoffe in Bezug auf die Menge des Sichlösenden zu kennen, da in der That ein grofser Theil der möglichen Trennungen der Stoffe, auf dieser Eigenschaft beruht. Für diesen Zweck genügt es indess, in den meisten Fällen zu wissen, ob ein Körper überhaupt löslich oder unlöslich sey, ob wenig oder viel von ihm gelöst werde; und das mag wohl ein Grund seyn, weshalb die Löslichkeit der Körper in dieser Beziehung noch nicht so untersucht worden ist, wie sie es wohl verdient. Die Aufgabe über die Löslichkeit der Körper besteht darin, zu ermitteln: Wie viel von einem Stoffe bei gegebener Temperatur von einem gegebenen Lösemittel aufgenommen werden könne. Diese Aufgabe hat man bisher nur für einige wenige Salze zu lösen gesucht, und selbst bei diesen ist es nicht geglückt, ein allgemeines Gesetz aufzufinden.

Die gründlichste Untersuchung über diesen Gegenstand verdanken wir Gay-Lussac *). Er hat uns sowohl eine Reihe genauer Angaben über die Löslichkeit verschiedener Salze in Wasser geliefert, als auch die Umstände näher bezeichnet, welche bei derlei Untersuchungen in Betracht kommen. Was letztere betrifft, so sind sie folgende.

Es löst sich gleichviel von einem Salz, man mag es mit Wasser erhitzen und bis zu der Temperatur, für welche man die Löslichkeit bestimmen will, erkalten lassen, oder einen Ueberschuss desselben mit kaltem Wasser übergiefsen und langsam auf dieselbe Temperatur erheben. In den tiefen Kellern der Pariser Sternwarte, wo die Temperatur unveränderlich 11°, 7 C. ist, lösten sich in 100 Theile Wasser durch Erkaltung 22,24 Thl. Salpeter, durch blofses Stehenlassen 22,22 Thl. desselben Salzes.

Eine bei einer gewissen Temperatur gesättigte Salzlösung setzt nichts

*) Ann. de chim. et de phys. T. XI, p. 296.

Digitized by Google

von dem Salze ab, so lange die Temperatur unverändert bleibt, und nichts von dem Wasser verdunstet.

Eine senkrechte Säule von einer Salzlösung enthält, man mag sie noch so lange stehen lassen, unten nicht mehr Salz als oben.

Die Menge des Salzes, welche sich bei einer bestimmten Temperatur in Wasser löst, ist unveränderlich, sobald man einen Ueberschuss vom Salze anwendet. Giefst man aber die Lösung von diesem Ueberschuss ab, und setzt sie einer langsamen oder freiwilligen Verdampfung aus, so kann man ihr einen gewissen Antheil Wasser entziehen, ohne dass Salz ausgeschieden wird. Die Lösung ist dann übersättigt. Eine solche übersättigte Lösung erhält man auch, wenn man in eine gesättigte, nachdem sie von dem Ueberschuss des nicht gelösten Salzes getrennt worden, kleine Mengen desselben Salzes im gepulverten Zustand einträgt, die dann gelöst werden. Bringt man andererseits eine auf diese oder jene Weise bereitete, übersättigte Lösung mit einem Krystall oder einer gröfsere Masse des gelösten Salzes in Berührung, so wird der Lösung das überschüssig Gelöste entzogen (während ein darin gebrachter Krystall wächst) und sie kehrt in den Zustand der Sättigung zurück. Dieser Zustand ist für ein und dasselbe Salz bei einer und derselben Temperatur ein fester. Der Zustand der Uebersättigung dagegen hat nichts festes, hängt auch nicht von der Verwandtschaft des Lösemittels zum Salze ab, ist ihr wenigstens nicht proportional, sondern scheint von einer eigenthümlichen Anordnung der Salztheilchen bedingt zu werden, vermöge welcher sie mehr oder weniger stark der Aenderung ihres Zustandes widerstehen. Eine übersättigte Salzlösung ist einem unter 0° erkalteten Wasser zu vergleichen, welches bei der geringsten Erschütterung die gebundene Wärme entweichen lässt und dann krystallisirt, d. h. gefriert. Dem Zustande der Uebersättigung ist es zuzuschreiben, dass, bei langsamer oder freiwilliger Abdampfung einer Lösung, die Ausscheidung des Salzes oft nicht an der Oberfläche erfolgt, wo doch die Entziehung des Wassers geschieht, sondern an einem bereits am Boden liegenden Krystall, so dass dieser wächst, ohne dass sich neue Krystalle bilden. Die anziehende Wirkung eines solchen Krystalls oder einer unkrystallisirten Masse auf die Salztheilchen der Lösung führt diese aus dem Zustande der Uebersättigung immer in den der Sättigung zurück.

Was die beim Sättigungszustande gelöste Salzmenge betrifft, so fand Gay-Lussac, dass sie bei einigen Salzen proportional ist der Temperatur, so dass, wenn man die von 100 Theilen Wasser aufgelöste Salzmenge mit y, die (Centesimal-) Temperatur mit x bezeichnet, beide Gröfsen durch eine Gleichung ersten Grades verknüpft werden können. So fand er für

Chlorkalium	$y = 0{,}2738\ x + 29{,}23$
Chlorbarium, wasserfrei	$y = 0{,}2711\ x + 30{,}62$
Chlornatrium	$y = 0{,}04768\ x + 35{,}15$
Schwefelsaures Kali	$y = 0{,}1741\ x + 8{,}36$
Schwefelsaure Talkerde, wasserfrei	$y = 0{,}47816\ x + 25{,}76$

Gleichungen, welche auf folgenden Resultaten beruhen:

Digitized by

Chlorkalium.		Chlorbarium.			Chlornatrium *).	
Temp.	Gelöst in 100 Wasser.	Temp.	Wasser-frei gelöst in 100 Wasser.	Krystallisirt	Temp.	Gelöst in 100 Wasser.
0°,00 C.	29,21	15°,64	34,86	43,50	13°,89	35,81
19 ,35	34,53	49 ,31	43,84	55,63	16 ,90	35,88
52 ,39	43,59	74 ,89	50,94	65,51	59 ,93	37,14
79 ,58	50,93	105 ,48	59,58	77,89	109 ,73	40,38
109 ,60	59,26					

Schwefelsaures Kali.		Schwefelsaure Talkerde.		
Temp.	Gelöst in 100 Wasser.	Temp.	Wasser-frei gelöst in 100 Wasser.	Krystallisirt
12°,72 C.	10,57	14°,58 C.	32,76	103,69
49 ,08	16,91	39 ,86	45,05	178,34
63 ,90	19,29	49 ,08	49,18	212,61
101 ,50	26,33	64 ,35	56,75	295,13
		97 ,03	74,30	644,44

Bei andern Salzen ergab sich ein stärkerer Anwuchs der Löslichkeit. Dies war der Fall mit folgenden drei:

Salpetersaurer Baryt.		Salpetersaures Kali.		Chlorsaures Kali.	
Temper.	Gelöst in 100 Wasser.	Temper.	Gelöst in 100 Wasser.	Temper.	Gelöst in 100 Wasser.
0°,00 C.	5,00	0°,00 C.	13,32	0°,00	3,33
14 ,95	8,18	5 ,01	16,72	13 ,32	5,60
17 ,62	8,54	11 ,67	22,23	15 ,37	6,03
37 ,87	13,67	17 ,91	29,31	24 ,43	8,44
49 ,22	17,07	24 ,94	38,40	35 ,02	12,05
52 ,11	17,97	35 ,13	54,82	49 ,08	18,96
73 ,75	25,01	45 ,10	74,66	74 ,89	35,40
86 ,21	29,57	54 ,72	97,05	104 ,78	60,24
101 ,65	35,18	65 ,45	125,42		
		79 ,72	169,27		
		97 ,66	236,45		

Bei diesen Salzen lässt sich also die Löslichkeit nicht mehr, wie bei den ersten fünf, durch eine gerade Linie construiren; vielmehr würde man, wenn man die Temperatur zu Abscissen und die Salzmenge zu Ordinaten nimmt, eine Curve erhalten, die rasch in die Höhe steigt.

Am auffallendsten war das Resultat für das schwefelsaure Natron. Bei diesem ergab sich nämlich:

---

*) Nach Fuchs (Kastner's Archiv Bd. VII. S. 407) ist die Löslichkeit des reinen Kochsalzes bei allen Temperaturen vollkommen gleich, und die Abweichungen von dieser Gleichheit entspringen aus einer Beimengung von Calcium- und Talciumchlorid. Nach ihm lösen 100 Thl. Wasser bei jeder Temperatur 37 Thl. Kochsalz.

Digitized by Google

Temper.	Wasserfrei gelöst in 100 Wasser	Krystallisirt gelöst in 100 Wasser	Temper.	Wasserfrei gelöst in 100 Wasser	Krystallisirt gelöst in 100 Wasser
0°,00 C.	5,02	12,17	33°,88 C.	50,04	312,11
11 ,67	10,12	26,38	40 ,15	48,78	291,44
13 ,30	11,74	31,33	45 ,04	47,81	276,91
17 ,91	16,73	48,28	50 ,40	46,82	262,35
25 ,05	28,11	99,48	59 ,79	45,42	
28 ,76	37,35	161,53	70 ,61	44,35	
30 ,75	43,05	215,77	84 ,42	42,96	
31 ,84	47,37	270,22	103 ,17	42,65	
32 ,73	50,65	322,12			

Das schwefelsaure Natron zeigt also die Merkwürdigkeit, dass seine Löslichkeit nicht fortwährend steigt mit der Temperatur, sondern bei etwa 33° C. ihr Maximum erreicht, und darauf, bei gröfserer Wärme wieder abnimmt. Diese Erscheinung wird dadurch einigermafsen erklärlich, dass eine Lösung vom schwefelsauren Natron, wenn man sie bei 33° C. krystallisiren lässt, wasserfreie Kaystalle liefert. Man kann also annehmen, dass bis zu 33° C., wasserhaltiges Salz in der Lösung enthalten sey (wenn man es auch wasserfrei in das Wasser schüttete), oberhalb dieser Temperatur aber wasserhaltiges, nebst wasserfreiem, das eine geringere Löslichkeit besitze und dessen Menge mit der Temperatur zunehme. Dieselbe Eigenschaft besitzen selensaures Natron und schwefligsaures Natron; auch sie zeigen bei 33° C., dem Punkt, von welchem an ihre Lösungen wasserfreie Krystalle liefern, das Maximum der Löslichkeit *). Etwas Aehnliches scheint auch beim Chlornatrium vorzukommen, das bei gewöhnlichen Temperaturen wasserfrei anschiefst, in niederer Temperatur aber wasserhaltige Krystalle liefert, und nach einer Bemerkung von Mitscherlich bei — 10° C. weniger (reichlicher?) löslich ist als zwischen 0° und 100° **) Da das wasserhaltige Kochsalz, nach einer mikroskopischen Beobachtung von Ehrenberg ***) schon bei gewöhnlicher Temperatur abgesetzt und erst darauf in das wasserfreie umgewandelt wird, so ist es möglicherweise schon bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung enthalten, und dies vielleicht der Grund, weshalb die Löslichkeit des Kochsalzes so wenig oder gar nicht mit der Temperatur variirt, eine Eigenschaft, die nach Herman (*Pogg. Ann. Bd.* 15, *S.* 482) auch das schwefelsaure Lithion besitzen soll.

Möglich ist auch, dass überhaupt allemal, wenn die Löslichkeit nicht mit der Temperatur proportional fortzuschreiten scheint, eine solche Veränderung des Salzes in der Lösung vorgegangen ist. Es verdiente dies näher untersucht zu werden.

Noch sey bemerkt, dass eine Salzlösung zuweilen mehr von einem andern Salze aufzulösen vermag als reines Wasser. So wird Salpeter von Kochsalzlösung oder einer Lösung von salpetersaurem Kalk reichlicher gelöst als von einer gleichen Menge reines Wasser, ebenso Kochsalz reich-

*) Pogg. Ann. Bd. IX, S. 625; Bd. XI, S. 325 und Bd. XII, S. 140. — Als fernere Beispiele von geringerer Löslichkeit in höherer Temperatur als in niederer werden genannt: Manganchlorid, salpeters. Natron (Marx, Schwgg. J. Bd. 57. S. 404), schwefels. Manganoxydul; schwefels. Ceroxydul (Otto Pogg. Ann. Bd. XXXX. S. 404.) u. s. w.

**) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 140.

***) Pogg. Ann. Bd. 36, S. 237.

Digitized by Google

licher von Wasser, welches Gyps oder Alaun enthält, als von reinem. Diese Erscheinungen hängen muthmafslich mit der Bildung von Doppelsalzen zusammen, und haben, obwohl practisch nicht unwichtig, doch unter theoretischem Gesichtspunkt, eben wegen ihrer Complication, wenig Interesse. *P.*

Auflösung, Lösung nennt man auch das Erzeuguiss des Auflösens oder Lösens, also die homogene Flüssigkeit, welche aus der wechselseitigen Durchdringung zweier Stoffe hervorgeht. Es ist oft die Frage aufgeworfen, wie man sich den Zustand der Auflösung zu denken habe und ob derselbe verschieden sei von dem einer chemischen Verbindung. Aeltere Chemiker, namentlich Lavoisier, wurden dadurch veranlasst, einen Unterschied zu machen zwischen Lösung und Auflösung (*Solutio* und *Dissolutio*). Lösung nannten sie den Zustand, wo, nach ihrer Meinung, blofs eine Trennung des Zusammenhanges stattfindet; und Auflösung hiefsen sie den, wo sie glaubten, es habe zugleich eine Wahlanziehung mitgewirkt. Das Product des Auflösens von Kochsalz in Wasser wäre hiernach eine Lösung, das von Natron in wässriger Chlorwasserstoffsäure eine Auflösung. Diese Unterscheidung ist mit Recht aufser Gebrauch gekommen, schon deshalb, weil es unzählige Fälle giebt, wo es sehr schwierig wäre, sie folgerecht anzuwenden; allein die Frage über die Verschiedenheit der Auflösung oder Lösung von der chemischen Verbindung ist seitdem ihrer Entscheidung im Grunde nicht näher gerückt. Wenn man den Namen Gemisch oder chemische Verbindung nur auf diejenigen zusammengesetzten Körper übertragen will, deren Bestandtheile in einem festen und einfachen Verhältnisse stehen, so ist klar, dass die Auflösung keine solche Vereinigung ist, denn das wesentliche Kennzeichen der Auflösung besteht eben darin, dass die Bestandtheile bis zu einem gewissen von deren Natur und der Temperatur abhängigen Punkte jedes beliebige Verhältniss zu einander besitzen können. Sonst aber findet zwischen der Auflösung und der nach festem Verhältnisse gebildeten chemischen Verbindung kein wesentlicher Unterschied statt. Die Homogenität der Masse ist, bis in die kleinsten wahrnehmbaren Theilchen, bei beiden vollkommen gleich; und es ist kein Grund vorhanden, die Auflösung blofs als eine mechanische Verbreitung des einen Stoffs in dem andern anzusehen. Beweis dafür liefert unter andern die wohlbekannte und für die ganze Chemie so wesentliche Thatsache, dass man nicht unterschiedlos jeden Körper in jeder Flüssigkeit so auflösen kann, wie man im Stande ist, je zwei beliebige Pulver mit einander zu vermengen, dass vielmehr die Auflöslichkeit eines Körpers in einem andern zu oberst von denjenigen Kräften abhängt, welche man mit dem unbestimmten Collectivnamen chemische Verwandtschaft belegt und als das Ursächliche der nach festen Verhältnissen gebildeten Verbindungen ansieht. Von der wahrhaften gegenseitigen Durchdringung der eine Auflösung darstellenden Körper liefert ferner einen genügenden Beweis die von Gay-Lussac*) gemachte Beobachtung, gemäfs welcher Salzlösungen, die in senkrechten sechs Fufs hohen Glasröhren ein halbes Jahr lang der unveränderlichen Temperatur des tiefen Kellers der Pariser Sternwarte ausgesetzt waren, unten genau eben so viel Salz enthielten wie oben, was nicht der Fall hätte seyn können, wenn die Salztheil-

*) Ann. de chim. et de phys. T. XI. p. 306.

Digitized by Google

chen blofs fein vertheilt und für sich der Wirkung der Schwerkraft unterworfen gewesen wären. Auch die Dichtigkeit der Lösungen, die immer gröfser ist als das arithmetische Mittel aus den Dichtigkeiten ihrer Bestandtheile, so wie der Siedpunkt, der z. B. bei Salzlösungen immer den der lösenden Flüssigkeit übertrifft, zeugen hier von dem Dasein wirklich chemischer Kräfte. Insofern kann man also den Auflösungen nicht die Kennzeichen einer chemischen Verbindung absprechen; allein andrerseits giebt es doch Erscheinungen, die einen Unterschied zwischen beiden begründen. Dahin gehört, die bei einigen Legirungen beobachtete und namentlich bei den Mischungen von Alkohol und Wasser näher von Rudberg untersuchte Thatsache (S Seite 254), dass das Maximum der Verdichtung einem festen atomistischen Verhältnisse der Bestandtheile entspricht. Ferner haben die eigentlich chemischen Verbindungen, z. B. Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, sobald nur der Luftdruck unverändert bleibt, immer einen festen Siedpunkt; wogegen die Auflösungen in der Regel denselben bei fortgesetztem Sieden verändern, indem von einem ihrer Bestandtheile mehr fortgeht als vom andern. Indess ist dies Kriterium doch nicht ganz sicher, denn es giebt auch Auflösungen, d. h. Verbindungen, die nicht nach atomistischen Verhältnissen gebildet sind und dennoch einen constanten Siedpunkt besitzen, z. B. Salpetersäure, Salzsäure, Alkohol bei einem gewissen Wassergehalt, wie unter dem Artikel Absorption (S. 49 ff) näher gezeigt worden. Im Allgemeinen bleibt es aber wahr, dass die Auflösungen einen bedeutenderen Grad von leichter Zersetzbarkeit besitzen. Diese, die Unbestimmtheit des Bestandtheilsverhältnisses und der Umstand, dass die physischen Eigenschaften einer Lösung in der Regel gleichsam das arithmetische Mittel aus den Eigenschaften der Bestandtheile sind, letztere z. B. niemals so verändert werden, wie die von Natron und Chlorwasserstoffsäure bei ihrer Sättigung zu Kochsalz, — machen den Hauptunterschied zwischen Lösung und eigentlich chemischer Verbindung aus. Indess ist keine scharfe Grenze zwischen ihnen zu ziehen. Die nach festen Verhältnissen gebildeten Verbindungen zeigen in diesen Verhältnissen und in der Stärke der ihre Bestandtheile verknüpfenden Kräfte eine so grofse Verschiedenartigkeit, dass sie endlich ganz in die Auflösungen übergehen und man nicht umhin kann, diese als die letzten Glieder in der Stufenreihe der chemischen Verbindungen zu bezeichnen. — Bei der vorherschenden Richtung der heutigen Chemie, blofs die eigentlich chemischen Verbindungen zu untersuchen, ist übrigens das Studium der Auflösungen und deren Gesetze mehr vernachlässigt als es zu seyn verdiente. *P.*

Aufthaupunkt, ein mit »Schmelzpunkt« identischer Ausdruck, der für Substanzen gebraucht wird, die, wie Eis, bei niederer Temperatur schmelzen. *P.*

Augenschwarz bildet, mit Schleim gemengt, das *Pigmentum nigrum* in den Augen der Thiere und wurde von L. Gmelin daraus isolirt; das durch wiederholtes Schütteln des *Pigmentum nigrum* der Ochsen- und Kälber-Augen mit Wasser, Waschen und Trocknen erhaltene Augenschwarz bildet braunschwarze, matte, leicht zerreibliche, in Wasser niedersinkende, die Electricität leitende, unschmelzbare, geruchlose Stücke. Beim Erhitzen zersetzt es sich, unter Entwickelung ammoniakalischer Producte und hinterlässt beim Verbrennen eine Chlornatrium, Kalk, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd enthaltende Asche. Wird

Digitized by Google

von concentrirten Säuren und Alkalien unter Zersetzung aufgelöst; in verdünnten Säuren, Weingeist, Aether, flüchtigen und fetten Oelen ist es unauflöslich. *L.*

Augenstein (*Lapis divinus*), ein veraltetes Medicament, bereitet, indem man gleiche Theile Kupfervitriol, Alaun und Salpeter rasch in ihrem Krystallwasser schmilzt, ein Achtel Kampher hinzusetzt, und das Ganze schnell auf Blech ausgiefst, wo es dann zu einer hellgrünlichen Masse erstarrt. Augenstein heifst auch zuweilen der Zinkvitriol, weil er gegen Augenkrankheiten gebraucht wird, so wie der Chalcedon, wenn er mit einer dem Auge ähnlichen Zeichnung versehen ist. *P.*

Augit (*Pyroxène*). Eine Mineralgattung, welche solche Mineralien einschliefst, deren Krystalle sich auf eine schiefe rhombische Säule zurückführen lassen, deren Seitenflächen sich unter 87°5′ und 92°55′, und deren Endflächen sich zu der zur kleinen Diagonale senkrechten Fläche unter 106°6′ und 73°54′ neigen, und eine zu den Seitenflächen parallele und deutliche Spaltbarkeit erweisen. Die Härte dieser Mineralien fällt zwischen die des Apatits und die des Feldspaths, und ihr specifisches Gewicht zwischen 3,2 und 3,5. Die hieher gehörigen Mineralien schmelzen vor dem Löthrohr theils zu einem farblosen, theils zu einem grünlichen oder schwarzen Glase; einige sind indessen nur an den Kanten schmelzbar (Diallage). Von den Säuren werden sie nur sehr wenig angegriffen. Ihrer chemischen Natur nach sind es Zweidrittelsilikate von Kalkerde, Talkerde, Eisen- und Manganoxydul, welche als isomorphe Basen einander ersetzen, wiewohl immer zwei derselben vorzugsweise vorhanden sind. Gewisse Augite, namentlich die in vulkanischen Gesteinen vorkommenden, zeichnen sich durch einen Gehalt an Thonerde aus, welcher ihre Constitution noch etwas zweifelhaft macht. Die allgemeine Formel für die (thonerdefreien) Augite ist folglich $3\,R\,O_1' + 2\,Si\,O_3$, worin $R = Ca, Mg, Fe, Mn$ ist.

I. Thonerdefreie Augite.

a) Kalk - Talk - Augit $3\left\{\begin{matrix}Ca\,O\\Mg\,O\end{matrix}\right\} + 2\,Si\,O_3$, hieher gehören: der Diopsid, der Salit, der Malakolith, kurz die lichteren Abänderungen.

b) Kalk - Eisen - Augit $3\left\{\begin{matrix}Ca\,O\\Fe\,O\end{matrix}\right\} + 2\,Si\,O_3$, hieher der Hedenbergit; der schwarze A. von Taberg, der grüne vom Champlainsee, der rothbraune (Malakolith) von Degerö in Finnland.

c) Kalk - Mangan - Augit $3\left\{\begin{matrix}Mn\,O\\Ca\,O\end{matrix}\right\} + 2\,Si\,O_3$, welcher durch den rothen Mangankiesel von Längbanshyttan repräsentirt wird.

d) Eisen - Mangan - Augit $3\left\{\begin{matrix}Fe\,O\\Mn\,O\end{matrix}\right\} + 2\,Si\,O_3$, wohin man Thomson's *Bisilicate of Manganese* von Franklin in N. Amerika rechnen kann.

e) Kalk - Talk - Eisen - Augit $3\left\{\begin{matrix}Ca\,O\\Mg\,O\\Fe\,O\end{matrix}\right\} + 2\,Si\,O_3$, der Malakolith von Björmyresweden.

II. Thonerdehaltige Augite.

Die hieher gehörigen Abänderungen enthalten in der Regel sämmtliche Basen, unter denen dann Talkerde und Eisenoxydul die herrschen-

Digitized by Google

den sind; einigen fehlt die Kalkerde. In mineralogischer Beziehung lassen sich hier unterscheiden:

a) gemeiner Augit, fast stets krystallisirt in vulkanischen Gesteinen vorkommend; sein Thonerdegehalt beträgt etwa 5 Proc.;

b) Diallag (Bronzit);

c) Hypersthen. Von beiden giebt es Abänderungen, welche keine Kalkerde enthalten. Ihr Thonerdegehalt steigt bis 4 Proc.; fehlt aber einigen auch ganz.

Nach den Untersuchungen von Kudernatsch ist die Quantität der Thonerde von der Art, dass man sie weder den Basen noch der Säure zurechnen kann, ohne das Verhältniss eines Zweidrittelsilikats zu ändern. Am besten lassen sich noch die erhaltenen Resultate deuten, wenn man in diesen Augiten die Thonerde mit dem Ueberschuss der Basen zu einem Trialuminat verbunden annimmt. *R.*

Aurade, Pomeranzenblüthenkampfer. Plisson schied aus dem Pomeranzenblüthenöl mittelst Alkohol einen, in weifsen, perlglänzenden, geruch- und geschmacklosen Nadeln krystallisirenden Körper aus, welcher wahrscheinlich das Stearopten dieses Oels ist. Nach Henry und Plisson enthält es 83,76 Kohlenstoff, 15,09 Wasserstoff und 1,15 Sauerstoff; ohne Zweifel rührt dieser Sauerstoffgehalt nur von einem Verlust an Kohlenstoff bei der Analyse her, und es wäre dann ein Kohlenwasserstoff, der nahe dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie das Stearopten des Rosenöls. Erhitzt schmilzt er bei 50°, erstarrt beim Erkalten zu einer wachsartig-unkrystallinischen Masse und sublimirt bei Abschluss der Luft ohne Zersetzung. Es erfordert 10 Theile siedenden Weingeist von 44° B. zu seiner Auflösung, welche auch in Aether so wie in Terpentinöl erfolgt, nicht aber im Wasser. Säuren verändern es nicht.

Man erhält aus frischem Neroli Oel, welches reichhaltiger als altes ist, gegen 1 Procent. *L.*

Aurantiin, s. Hesperidin.

Auripigment (Operment; Rauschgelb. — *Arsenic sulfuré jaune. — Yellow Orpiment*). Ein selten in Kristallen (die sich auf eine schiefe rhombische Säule beziehen lassen) sich bietendes, meist massiges Mineral, von traubiger, nierenförmiger, geflossener Aufsenfläche und körnig-blätterigem Gefüge. Es ist durchscheinend, im Bruche fett- bis diamantglänzend, citronen- bis pomeranzengelb, seltener oliven- oder zeisiggrün, oder braun und schwärzlich angelaufen; hat ein specifisches Gewicht = 3,48 und ist weicher als Gyps. Vor dem Löthrohr entflammt es sich; Geruch nach schwefliger Säure und, vorzüglich auf der Kohle, auch nach Arsen. Nach Klaproth besteht es aus 62 Th Arsenik und 38 Th. Schwefel, und kann als $As_2 S_3$ angesehen werden. Es findet sich zu Neusohl in Ungarn, von Realgar u. s. w. begleitet, in Thon- und Mergellagern, und zu Hall in Tyrol; auf Gängen mit Arsen, Realgar, Blende etc. zu Kapnik, St. Andreasberg u. s. w.; zuweilen auch als vulkanisches Sublimat. *L.*

Ausdehnung, Ausbreitung (*Dilatatio, Expansio*), die Vergröfserung des Volums der Körper, bei Gasen auch wohl Verdünnung (*Rarefactio*) genannt; ihr entgegen ist die Zusammenziehung, Zusammendrückung oder Verdichtung, als diejenige Veränderung des Volums, welche in einer Verringerung besteht. Das Volum eines

Digitized by Google

Körpers kann, ohne Veränderung seiner Masse (seines Gewichts) oder seiner chemischen Beschaffenheit, auf zweierlei Wegen verändert werden, durch mechanische Kräfte und durch Wärme. Die Volumsveränderungen der ersteren Art bleiben hier aufser Acht (sie werden im Art. Cohäsion näher betrachtet); auch übergehen wir die, welche von einer Gewichtsveränderung des Körpers, d. h. von Aufnahme oder Abgabe eines anderen Stoffs begleitet werden, wie das der Fall ist mit denen der hygroskopischen Körper in freier Luft oder mit dem Anschwellen oder Aufquellen verschiedener Substanzen, besonders organischen Ursprungs beim Einweichen in Flüssigkeiten, z. B. des Leims in Wasser u. s. w.

Hier ziehen wir nur die durch Wärme bewirkten Volumsveränderungen der Körper in Betracht, und selbst von diesen nur diejenigen, bei welchen, aufser dem Gewicht der Körper, auch der Aggregatzustand und die innere Constitution derselben unverändert bleibt. Wir sehen also ab, einerseits von den bleibenden Volumsveränderungen, welche verschiedene Substanzen durch Wirkung einer hohen Hitze erfahren, also von dem Schwinden oder Zusammensintern verschiedener, besonders thonerdehaltiger Substanzen in heftigem Feuer, so wie von der Ausdehnung gewisser Krystalle beim Schmelzen zu glasiger Masse *), als andererseits von den Volumsveränderungen, die ein Körper, ohne Aenderung der Temperatur, beim Uebergang aus einem Aggregatzustand in den andern erleidet. Es sind also nur die vorübergehenden, bei einem und demselben Aggregatzustande, ohne Aenderung des Gewichts und der innern Beschaffenheit, durch Wärme erzeugten Volumsveränderungen, welche uns hier beschäftigen werden.

Diese Veränderlichkeit des Volums, diese Ausdehnbarkeit, ist eine Eigenschaft aller Körper. So gut wie es keinen Körper giebt, der nicht das besitzt, was wir Temperatur nennen, so findet sich auch keiner, der nicht sein Volum mit einem Wechsel der Temperatur veränderte. Und daher sind denn auch diese Volumsveränderungen für uns das hauptsächlichste Mittel, Temperaturveränderungen wahrzunehmen und selbst zu messen. Im Allgemeinen hat die Erfahrung für diese Veränderungen den Satz ergeben, dass das Volum der Körper mit steigender Temperatur wächst und mit sinkender abnimmt. Dieser Satz ergiebt sich schon aus ganz rohen Wahrnehmungen und nur die feineren Beobachtungsmittel haben einige wenige Ausnahmen kennen gelehrt. In der weiteren Beziehung zwischen dem Volum und der Temperatur der Körper giebt es aber kein allgemeines Gesetz; sie ist verschieden nach der Aggregatform des Körpers, und in den meisten Fällen auch nach dessen

---

*) Nach Magnus's Versuchen (*Pogg. Ann. Bd.* 20, *S.* 477) geben Vesuviankrystalle von Egg, deren specif. Gewicht = 3,45 ist, durch Schmelzen ein Glas von 2,957 spec. Gew., ohne dass eine Substanz fortgegangen oder die Masse blasig geworden wäre. Eben so verhielt sich ein rothbrauner Granat von Grönland. Bei diesem betrug das specif. Gewicht im krystallisirten Zustande 3,9, nach dem Schmelzen im glasigen nur 3,05. Eine eben so entschiedene Verminderung des specifischen Gewichts beobachtete Magnus (*Pogg. Ann. Bd.* 22, *S.* 391) späterhin am grünen Granat (Grossular) vom Wiluifluss (von 3,63 auf 2,93) und Rammelsberg (*Pogg. Ann. Bd.* 50, *S.* 366) am Axinit (von 3,295 auf 2,815). Aehnliches scheint beim Reaumur'schen Porcellan vorzukommen. Es hat das specif. Gewicht 2,77 bis 2,80, während das Glas, aus dem es entsteht, nur ein von 2,62 besitzt. Doch ist hier die chemische Identität der Masse etwas zweifelhaft.

Digitized by Google

Natur. Am einfachsten ist sie bei den Gasen, daher wir sie bei diesen zunächst betrachten wollen.

1. Ausdehnung der gasförmigen Körper.

Alle Gase, alle Dämpfe, so lange sie den Gaszustand behalten, werden durch gleiche Temperaturanwüchse gleich stark ausgedehnt, und zwar ist die Zunahme ihres Volums gleich unter jedem Druck, der nur ihren Gaszustand ungeändert lässt. Aus diesem von Gay-Lussac *) und anderen genauen Physikern erwiesenen Gesetze und aus der Betrachtung, dass die Ausdehnung bei den Gasen, indem sie nicht, wie bei den starren und flüssigen Körpern durch Cohäsionskräfte gestört wird, das reine Resultat der Wärmewirkung seyn müsse, hat man den sehr wahrscheinlichen Schluss gezogen, dass die Gase sich gleichförmig mit der Temperatur ausdehnen, d. h. dass die Anwüchse ihres Volums proportional sind den Anwüchsen der Temperatur (Wärme-Intensität) oder ein Maafs derselben darstellen.

Dieser Satz gilt natürlich nur von der Ausdehnung der Gase an sich, von ihrer wahren Ausdehnung, die sich aber nicht geradezu beobachten lässt, da man immer genöthigt ist, die Gase in Gefäfse einzuschliefsen und diese sich gleichfalls ausdehnen. Man kann aber aus der beobachteten oder scheinbaren Ausdehnung die wahre herleiten, wenn man die nöthige Berichtigung wegen der Ausdehnung der Gefäfse daran anbringt.

Die Methoden, welche man angewandt, um die Ausdehnbarkeit der Gase zu bestimmen, bestehen in der Messung entweder der Volume, welche eine Gasmasse bei verschiedenen Temperaturen einnimmt, oder der Spannkräfte, welche eine solche unter gleichen Umständen bei unverändertem Volum zeigt, wobei denn angenommen wird, dass diese Spannkräfte jenen Volumen proportional seyen. Es reicht hin, dergleichen Messungen für zwei Temperaturen zu machen, am besten für den Gefrierpunkt des Wassers und dessen Siedpunkt bei einem bestimmten Barometerstand, da diese Temperaturen fest, und von jeder thermometrischen Bestimmung unabhängig sind. Die vorausgesetzte Gleichförmigkeit der Ausdehnung giebt dann die Volume des Gases für alle dazwischen, darunter oder darüber liegenden Temperaturen.

Am häufigsten sind die Methoden der ersten Art angewandt, und zwar in zweierlei Weise. Entweder hat man nämlich das Gas, in einer thermometerartig gestalteten und an einem Ende offenen Glasröhre durch einen Tropfen Quecksilber abgesperrt und, mit horizontaler Lage dieser Röhre, in einer Flüssigkeit (gewöhnlich Oel), aus welcher seitwärts das offene Ende der Röhre bis zum Quecksilbertropfen hervorragte, folgweis den erwähnten beiden festen Temperaturen ausgesetzt, — oder man hat dasselbe in einem gröfseren Glasgefäfs, das mit einer kurzen offenen Röhre versehen, erstlich bis zum Siedpunkt des Wassers erhitzt, und darauf, nachdem das Ende der Röhre in Quecksilber getaucht worden, langsam bis zum Gefrierpunkt erkalten lassen. Bei der ersten Methode ergiebt sich aus der Fortrückung des Quecksilbertropfens die Ausdehnung des Gases, sobald man das Volum der Kugel nebst ihrer Röhre kennt, bei der zweiten aus der Menge des eingetretenen Quecksilbers die Zusammenziehung des Gases, so bald man weifs, durch wie viel Quecksilber das Gefäfs

*) Ann. de chim. T. 43, p. 137; H. Davy, Ann. de chim. et de phys. T. 25, p. 80.

Digitized by Google

beim Gefrierpunkt ganz gefüllt wird. Die erste Methode ist von mehren Physikern, namentlich von Gay-Lussac angewandt *), die zweite unter andern von Rudberg **). Letztere ist, nach Beachtung aller Umstände, namentlich der durch das Aufsteigen des Quecksilbers verminderten Spannkraft des Gases, genauer als die erste, bei welcher der Quecksilbertropfen wegen der immer nothwendig geringen Weite der Röhre, durch Reibung in seiner regelmäfsigen Bewegung gehindert ist.

Bei dem Verfahren der zweiten Art, das auch von Rudberg angewandt worden ***), ist das Gas eingeschlossen in eine weite horizontale Röhre, die durch eine engere in Verbindung steht mit einer weiten vertikalen Röhre. Diese und eine zweite vertikale, ganz offene Glasröhre gehen luftdicht durch den oberen Boden einer mit Quecksilber gefüllten Büchse, deren unterer Boden aus einem Ledersack besteht, der durch eine Schraube gesenkt und gehoben werden kann. Bei der ursprünglichen Temperatur, der des Gefrierpunkts, die dem Gase durch Eintauchung der horizontalen Röhre in eine schmelzende Schneemasse gegeben wird, füllt das Gas die Röhre bis zu einem feinen Diamantstrich auf der engen Röhre, und, wenn man es nun der Siedhitze des Wassers aussetzt, wird es auf diesem Volum erhalten, dadurch, dass man mittelst der Schraube das Quecksilber wieder bis zu jenem Strich heraufdrückt. Die Höhe des dabei in die offene vertikale Röhre gestiegenen Quecksilbers giebt zugleich den Druck an, welchen das Gas mehr als den atmosphärischen Druck erleidet †).

Bei beiden Arten von Messungen muss das Gas in dem zum Versuche angewandten Glasrohr oder Glasgefäfs selbst, mittelst Chlorcalcium, wohl ausgetrocknet werden, nicht sowohl um das Gas von beigemengtem Wasserdampf zu befreien (der auf die Ausdehnung des Gases keinen Einfluss hätte), als vielmehr um jede Spur von Feuchtigkeit von der Oberfläche des Gases fortzuschaffen, da diese bei Erhöhung der Temperatur verdampfen und folglich das Gasvolum vermehren würde.

Aus der auf die eine oder andere Weise beobachteten scheinbaren Ausdehnung des Gases ergiebt sich die wahre, wenn man die Berichtigung wegen der Ausdehnung des Glases anbringt. Dies setzt voraus, dass man die Ausdehnung des Glases kenne, und zwar des zum Versuche angewandten, da jede Glasmasse von der andern in dieser Beziehung etwas abweicht. Die Ausdehnung des Glases kann man aber bequem nicht füglich anders finden, als das man darin die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers beobachtet, aus welcher sie sich denn ergiebt, wenn man die wahre Ausdehnung dieses Metalles kennt ††).

---

*) Ann. de chimie T. XLIII. p. 137 u. Biot, Traité de physique T. I, p. 183.

**) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 271 u. 558.

***) Pogg. Ann. Bd. 44, S. 119.

†) Eine dritte Art von Messung besteht in der Bestimmung des specif. Gewichts, also der Wägung einer unter einem constanten Druck bei verschiedener Temperatur mit Gas gefüllten Kugel. Diese Methode gestattet aber bei hohen Temperaturen schwerlich eine grofse Genauigkeit. Endlich kann auch die Ausdehnung der Gase auf indirecten Wegen durch ihren Einfluss auf andere Erscheinungen gefunden werden, freilich auch nur angenähert; so z. B. die der atmosphärischen Luft durch ihren Einfluss auf die atmosphärische Strahlenbrechung, das barometrische Höhenmessen, die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls, so wie die der Gase durch ihre Abänderung der Tonhöhe einer Pfeife u. s. w.

††) Die scheinbare Ausdehnung eines gasförmigen oder flüssigen Körpers in

Digitized by Google

Sonach findet man die wahre Ausdehnung der Gase nicht anders, als wenn schon die wahren Ausdehnungen des Glases und des Quecksilbers bekannt sind.

Dulong und Petit haben einen Versuch angestellt *), aus welchem alle drei Gröfsen zugleich mit grofser Genauigkeit gefunden werden können. Bei diesem Versuch befindet sich Quecksilber in zwei senkrechten und weiten Glasröhren, die oben offen und unten durch eine engere horizontale Röhre verbunden sind. Die senkrechten Schenkel dieses Systems sind umgeben von Gefäfsen, in denen sie mittelst einer Flüssigkeit (Oel) auf beliebige Temperaturen gebracht werden können. So lange beide Schenkel gleiche Temperatur haben, steht in ihnen das Quecksilber natürlich gleich hoch; sowie man aber den einen erwärmt, verlängert sich die darin befindliche Quecksilbersäule, und zwar nach einem hydrostatischen Satze, so, dass ihre Länge sich zur Länge der andern Säule, der sie das Gleichgewicht halten muss, verhält umgekehrt wie die specifischen Gewichte des Quecksilbers bei beiden Temperaturen. Bei dem erwähnten Versuch wird die eine Quecksilbersäule beständig in der Temperatur des schmelzenden Eises erhalten, die andere aber auf die Siedhitze des Wassers oder, allgemein, auf irgend eine höhere Temperatur gebracht, und dann langsam auf den Gefrierpunkt des Wassers erkalten gelassen. Zugleich sind, neben dieser Säule, so dass sie gleiche Temperatur mit ihr erhalten müssen, ein Luft- und ein Quecksilberthermometer in die Flüssigkeit getaucht. Das Luftthermometer hat einen cylindrischen Behälter, dessen Hals, eine engere Röhre, erstlich horizontal und dann, aufserhalb des Ofens, so weit herabgebogen ist, um mit der Mündung in eine Schale Quecksilber getaucht werden zu können. Bei der Siedhitze ist es ganz mit Luft (oder sonst einem Gase) erfüllt, beim Erkalten aber nimmt es, da man dann die Spitze in das Quecksilber taucht, so viel von diesem Metalle auf, als der Zusammenziehung der Luft entspricht, die übrigens, in dem Maafse als das Quecksilber aufsteigt, unter einen geringeren Druck als den der Atmosphäre versetzt wird. Das Quecksilberthermometer ist ein Gewichtsthermometer, nämlich ein cylindrisches Gefäfs mit kurzem herabgebogenen Halse, der mit seiner capillaren Spitze in ein Schälchen Quecksilber

---

einem Gefäfs ist der Unterschied der scheinbaren Volume, die er in diesem Gefäfs bei zwei verschiedenen Temperaturen einnimmt. Und die scheinbaren Volume dieses Körpers sind gleich seinen wahren, dividirt durch die wahren Volume des Gefäfses. Sind also z. B. bei zwei verschiedenen Temperaturen die wahren Volume einer Flüssigkeit $1 + A'$ und $1 + A''$, ihre scheinbaren V' und V'', nnd die wahren Volume des Gefäfses $1 + \delta'$ und $1 + \delta''$, so hat man:

$$1 + A' = V'(1 + \delta'); \qquad 1 + A'' = V''(1 + \delta'').$$

Von der Richtigkeit dieser Gleichungen überzeugt man sich leicht, wenn man erwägt, dass das wahre Volum der Flüssigkeit gleich seyn muss derjenigen Anzahl von den kubischen Abtheilungen des Gefäfses, die es erfüllt, multiplicirt mit deren Gröfse, und dass diese Gröfse ebenso mit der Temperatur wachsen, also, wenn sie bei Nullgrad gleich Eins gesetzt ist, ebenso bei anderen Temperaturen durch $1 + \delta'$, und $1 + \delta''$ vorgestellt werden muss, wie es mit dem Volum des ganzen Körpers der Fall ist. Das scheinbare Volum der Flüssigkeit ist weiter nichts als die Anzahl jener kubischen Abtheilungen, unter Voraussetzung, dass ihre Gröfse unverändert geblieben.

Für die scheinbare Ausdehnung $V'' - V'$ erhält man hiernach den Ausdruck

$$V'' - V' = \frac{1 + A''}{1 + \delta''} - \frac{1 + A'}{1 + \delta'}$$

was das im Text Gesagte verständlicher machen wird.

*) Ann. de chim. et de phys. T. II, p. 240; T. VII, p. 124.

Digitized by Google

taucht. Es wird dadurch fortwährend mit diesem Metall gefüllt erhalten und giebt durch das Gewicht desselben die Temperatur an.

Das Beobachtungsverfahren bei diesem Apparat ist folgendes. Sobald das Quecksilber in dem einen Schenkel der grofsen Glasröhre die Siedhitze des Wassers oder, allgemein, die höchste Temperatur, die man ihm geben will, erreicht hat, misst man die Länge seiner Säule, taucht die Spitze des Lufthermometers in Quecksilber, und wägt das Quecksilberthermometer. Nachdem das Quecksilber in demselben Schenkel auf 0^0 oder die niedere Temperatur des anderen Schenkels erkaltet ist, misst man wiederum die Höhe seiner Säule, beobachtet am Lufthermometer erstlich die Höhe der aufgestiegen Quecksilbersäule, und dann das von der Luft eingenommene Volum im Verhältniss zum Volum des ganzen Behälters (wozu dieser natürlich zuvor ausgemessen seyn muss) und endlich wägt man wiederum das Quecksilberthermometer mit seinem Inhalt.

Dies vorausgeschickt, werden also bei dem Versuche folgende drei Dinge bestimmt *):

1) Die Länge $h_{''}$ einer auf die höhere Temperatur t'' gebrachten Quecksilbersäule, welche einer constant in der niederen Temperatur t' erhaltenen Säule desselben Metalls von der Länge $h_{'}$ das Gleichgewicht hält.

Diese Längen oder Höhen verhalten sich umgekehrt wie die specif. Gewichte des Quecksilbers oder geradezu wie die Volume $1+\triangle_{t''}$ und $1+\triangle_{t'}$ einer beim Schmelzpunkt des Eises das Volum Eins füllenden Masse Quecksilber bei den Temperaturen t'' und t'. Man hat also:

$$\frac{h_{''}}{h_{'}} = \frac{1+\triangle_{t''}}{1+\triangle_{t'}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

2) Die Volume einer in ein Gefäfs eingeschlossenen Luftmasse bei den Temperaturen t'' und t', und unter den Drucken $b_{''}$ und $b_{'}$ (wo $b_{''}$ den Druck der Atmosphäre und $b_{'}$ diesen, vermindert um den Druck der aufgestiegenen Quecksilbersäule, bezeichnet).

Fasst das Gefäfs bei den Temperaturen t'' und t' die Volume V'' und V', und sind, bei denselben Temperaturen, $1+\delta_{t''}$ und $1+\delta_{t'}$ die Volume einer beim Schmelzpunkt des Eises das Volum Eins einnehmenden Glasmasse, so ist $V'' : V' = 1+\delta_{t''} : 1+\delta_{t'}$.

Bei der höheren Temperatur t'' füllt die Luft das Volum V'' des offenen Gefäfses gänzlich, unter dem Druck $b_{''}$; bei der niederen Temperatur t', bei der die Spitze des Gefäfses in Quecksilber getaucht ist, füllt sie vom Gefäfs nur das Volum $n\,V'$ unter dem Druck $b_{'}$. Sind nun, in den Temperaturen t'' und t' und unter einem constanten Druck $1+\alpha_{t''}$ und $1+\alpha_{t'}$ die Volume einer Luftmasse, die beim Schmelzpunkt des Eises das Volum Eins einnimmt, so ist $V'' : n\,V' = \frac{1+\alpha_{t''}}{b_{''}} : \frac{1+\alpha_{t'}}{b_{'}}$

Aus dieser und der vorhergehenden Proportion ergiebt sich:

$$n \cdot \frac{b_{'}}{b_{''}} = \frac{1+\delta_{t''}}{1+\delta_{t'}} \cdot \frac{1+\alpha_{t''}}{1+\alpha_{t''}} \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

3) Werden gewägt die Quecksilbermengen $p_{''}$ und $p_{'}$, welche ein Glasgefäfs bei den Temperaturen t'' und t' gänzlich füllen.

---

*) Zu bemerken ist hier, dass in dem Folgenden das Wort Temperatur nur ideell die Wärme-Intensität bezeichnet, ganz abgesehen von ihrer experimentellen Bestimmung.

Digitized by Google

Die Volume V'' und V' des Glasgefäfses bei den Temperaturen t'' und t' sind auch die des füllenden Quecksilbers. Um aus diesen Volumen die Gewichte des Quecksilbers zu finden, muss man sie mit den specifischen Gewichten desselben bei den nämlichen Temperaturen multipliciren. Wenn aber das specifische Gewicht des Quecksilbers beim Schmelzpunkt des Eises gleich Eins gesetzt ist, so ist es bei den Temperaturen t'' und t' respective $\frac{1}{1+\triangle t''}$ und $\frac{1}{1+\triangle t'}$. Folglich sind die Gewichte $p_{,,}$ und $p_{,}$ respective $\frac{V''}{1+\triangle t''}$ und $\frac{V'}{1+\triangle t'}$, mithin da $V'' : V' = 1+\delta_{t''} : 1+\delta_{t'}$, das Verhältniss:

$$\frac{p_{,,}}{p_{,}} = \frac{1+\delta_{t''}}{1+\delta_{t'}} \cdot \frac{1+\triangle t'}{1+\triangle t''} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Aus diesen drei Gleichungen ergiebt sich nun Folgendes:

Das Verhältniss der Volume, welche eine Quecksilbermasse bei den Temperaturen t'' und t' einnimmt, hat man durch die Gleichung (1)

$$\frac{1+\triangle t''}{1+\triangle t'} = \frac{h_{,,}}{h_{,}}$$

Das Verhältniss der Volume, welche eine Glasmasse bei den Temperaturen t'' und t' einnimmt, ergiebt sich aus (1) und (3):

$$\frac{1+\delta_{t''}}{1+\delta_{t'}} = \frac{p_{,,}}{p_{,}} \cdot \frac{h_{,,}}{h_{,}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Und das Verhältniss der Volume, welche eine Luftmasse bei den Temperaturen t'' und t' einnimmt, findet sich aus (2) und (4).

$$\frac{1+\alpha_{t''}}{1+\alpha_{t'}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{b_{,,}}{b_{,}} \cdot \frac{p_{,,}}{p_{,}} \cdot \frac{h_{,,}}{h_{,}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Auf diese Weise finden sich, da alle Gröfsen rechts von dem Gleichheitszeichen durch die Beobachtung gegeben sind, die zusammengehörigen oder entsprechenden Werthe der wahren Volume des Quecksilbers, des Glases und der Luft, und wenn die Anwüchse des Luftvolums den Temperaturgraden proportional gesetzt werden, so hat man damit auch die diesen Graden entsprechenden wahren Ausdehnungen des Quecksilbers und des Glases.

Was speciell die wahre Ausdehnung der Luft zwischen den Temperaturen des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers, d. h. zwischen $t' = 0°$ und $t'' = 100°$, betrifft, so ergiebt sich diese, wenn man in der Formel (5) den Volumanwuchs $\alpha_{t'}$ gleich Null macht, weil er für $t' = 0°$ verschwindet, und alsdann die den Temperaturen $0°$ und $100°$ entsprechenden Werthe von b, p und h durch Anhängung der Indices 0 und 100 bezeichnet. So erhält man für das wahre Volum der Luft bei $100°$, das bei $0°$ gleich Eins gesetzt, den Ausdruck:

$$1+\alpha_{100} = \frac{1}{n} \cdot \frac{b_{100}}{b_0} \cdot \frac{p_{100}}{p_0} \cdot \frac{h_{100}}{h_0}$$

wobei die Luft sowohl bei $100°$ als bei $0°$ unter dem Druck b_{100}, d. h. in beiden Fällen unter einem gleichen Drucke stehend gedacht ist *).

*) Der Druck b_{100} ist gegeben durch den Barometerstand zur Zeit, da das Quecksilber in dem einen Schenkel die Temperatur $100°$ besitzt. Der Druck b_0 dagegen ist gleich demselben Barometerstand, weniger der Höhe der bei $0°$ in das Lufthermometer getretenen Quecksilbersäule (vorausgesetzt, dass der Luftdruck sich unterdess nicht geändert habe). Um sich von jeder thermo-

Digitized by Google

Das eben angezeigte Verfahren ist unzweifelhaft das einfachste und rationellste, um aus dem Dulong-Petit'schen Versuch richtige Resultate herzuleiten. Die Urheber dieses berühmten Versuchs haben einen umständlicheren und weniger genauen Weg der Rechnung eingeschlagen, weshalb auch ihre Resultate mit kleinen Fehlern behaftet sind, von denen man sie leider nicht befreien kann, da das Detail ihrer Messungen nicht veröffentlicht worden ist.

Aus dem Obigen erhellt zur Genüge, in welcher Abhängigkeit die Bestimmung der Ausdehnbarkeit der Gase, bei den meisten Messungen, von der des Glases und des Quecksilbers steht. Von der des Quecksilbers kann man sie zwar unabhängig machen, wenn man das von Gay-Lussas befolgte Verfahren anwendet, und die des Glases durch directe Messungen von Glasstäben bei 0° und 100° ermittelt, allein dadurch macht man sich nur wiederum abhängig von der Ausdehnung anderer Substanzen, die als Maafsstäbe angewandt werden. Bei dem genaueren Verfahren, welches Rudberg anwandte, wurde die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas beobachtet und dann mittelst der wahren Ausdehnung dieses Metalls, wie sie von Dulong und Petit (freilich nicht mit aller Strenge) ermittelt worden, die wahre Ausdehnung des Glases berechnet.

Ueber die Gleichheit der Ausdehnung aller Gase und ihre Gleichförmigkeit mit der Temperatur sind alle neueren Beobachter einig, nur über ihre Gröfse könnte noch eine Discussion erhoben werden. Die ältern, meist mit atmosphärischer Luft erhaltenen Angaben weichen in diesem Punkt bedeutend ab. So fanden für die Ausdehnung der Luft von 0° bis 100° C., das Volum bei 0° gleich Eins gesetzt:

Bradley . . .	0,4297	Tob. Mayer jun.	0,3770
Bonne . . .	0,3768	Lambert . . .	0,3540 bis 0,3760
Lacaille . . .	0,3159	Le Roy . . .	0,4840
Deluc . . .	0,3712 bis 0,3880	Schmidt . . .	0,3570 bis 0,3928
Shuckburgh .	0,3989	Luz	0,3775
Tob. Mayer sen.	0,3633	Dalton . . .	0,3912 *)

u. s. w.

Die Verschiedenheiten dieser Angaben beruhen wohl theils in der Ungenauigkeit der Messung überhaupt oder der angewandten Thermometer, theils in der nicht völligen Austrocknung der die Luft einschliefsenden Gefäfse, theils in falscher oder ganz unterlassener Berichtigung wegen Ausdehnung des Glases, u s w.; auch sind mehre Bestimmungen nur indirect aus andern von der Ausdehnung der Luft bedingten Erscheinungen abgeleitet, so die von Bradley und Tob. Mayer sen. aus der astronomischen Strahlenbrechung, die von De Luc aus Barometermessungen, die von Bonne aus den Angaben des Manometers u. s. w. Sie alle verdienen heut zu Tage wenig Beachtung.

metrischen Bestimmung unabhängig zu machen, müsste das Quecksilber im Barometer auf die Temperatur des schmelzenden Eises erhalten werden.

*) Gewöhnlich wird angegeben, Dalton habe die Zahl 0,376 gefunden. Dies ist aber, wie schon Gilbert (dessen Ann. Bd. 14, S. 267) und später Rudberg (Pogg. Ann. Bd. 44, S. 122) gezeigt, ein Irrthum. Dalton's Angabe bezieht sich auf die Ausdehnung der Luft von 55° F. (12°,78 C.) bis 212° F. (100° C.); reducirt auf das Intervall von 0° bis 100° C., giebt sie die Zahl 0,3912.

Digitized by Google

Dagegen hat man bisher dem von Gay-Lussac bestimmten Werth für die Ausdehnung von 0° bis 100° C., nämlich

0,375 oder $^3/_8$

des Volums bei 0° unbedingtes Zutrauen geschenkt, und noch gegenwärtig wird er allgemein in Frankreich und England angewandt.

Die neueren, mit aller Sorgfalt angestellten, und was von Gay-Lussac nicht geschehen, mit allem Detail veröffentlichen Messungen von Rudberg haben indess eine nicht unbedeutend geringere Ausdehnbarkeit ergeben. 24 Versuche, zur Hälfte nach der ersten, zur Hälfte nach der zweiten der S. 605 erwähnten Methoden angestellt, liefern nämlich folgenden Werth für die Ausdehnung von 0° bis 100° eines bei 0° zur Einheit angenommenen Luftvolums:

Methode I.		Methode II.	
Maximum	0,3655	Maximum	0,3656
Minimum	0,3636	Minimum	0,3640
Medium	0,36465	Medium	0,36457

Bei allen diesen Messungen war die Luft, oder vielmehr das sie enthaltende Glasgefäfs, aufs sorgfältigste durch Chlorcalcium getrocknet worden. Zwei Versuche, absichtlich mit einer nicht getrockneten Glaskugel angestellt, auf deren Oberfläche jedoch selbst mit der Lupe kein sichtbarer Wasserniederschlag zu bemerken war, ergaben die Coëfficienten: 0,3843 und 0,3902. Wenn man bedenkt, wie hygroskopisch ein jedes Glas ist, wie gering die Menge der Feuchtigkeit auf seiner Oberfläche zu seyn braucht, um, durch ihre Verdampfung in höherer Temperatur, das Luftvolum um 0,01 zu vergröfsern *), und dass endlich keine Fehlerquelle vorhanden ist, welche die Ausdehnbarkeit der Luft bei Rudberg's Versuchen hätte verringern können, so kann man wohl nicht anstehen, diese für die richtigeren und die Gay-Lussac'sche Bestimmung für zu grofs zu erklären, vielleicht eben wegen unvollständiger Austrocknung des Glasgefäfses.

Als Endresultat für die wahre Ausdehnung eines Luftvolums, welches bei 0° gleich Eins ist, ergiebt sich nun nach Rudberg

von 0° bis 100° C.	0,365
für einen Centesimalgrad . . .	0,00365 = $^1/_{274}$
» » Reaumur'schen Grad . .	0,00456 = $^1/_{219}$

Wenn also eine Luftmasse bei 0° das Volum V_0 und bei der Temperatur t' (nach der hunderttheiligen Skale gemessen) das Volum V' erfüllt, so ist zufolge dieser Bestimmung und der angenommenen Gleichförmigkeit der Ausdehnung mit der Temperatur

$$V' = V_0 (1 + 0{,}00365\, t') \quad . \quad . \quad (1)$$

Für das Volum V'', welches sie bei einer andern Temperatur t'' erfüllt, hat man ebenso:

$$V'' = V_0 (1 + 0{,}00365\, t'')$$

folglich, wenn man das Volum V'' durch V' ausdrücken will:

*) Die dem Glase anhängende und in höherer Temperatur verdampfende Feuchtigkeitsschicht ist ohne Zweifel Ursache, dass verschiedene Physiker die Ausdehnung feuchter Gase, so wie die der Dämpfe, gröfser fanden, als die eines trocknen Gases.

Digitized by Google

$$V'' = V' \frac{(1 + 0{,}00365\ t'')}{(1 + 0{,}00365\ t')}$$

woraus zu ersehen, dass der Coëfficient der Ausdehnung von der Ausgangstemperatur abhängt und um so kleiner wird, je höher man diese wählt. Der Coëfficient $(1 + 0{,}00365\ t)$ gilt daher nur, wenn man die Ausdehnung, sowie die Centesimaltemperatur t, von 0° oder dem Schmelzpunkt des Eises anrechnet.

Da Reductionen von Luft- oder Gasvolumen häufig in der Praxis vorkommen, und man diese, nach der Formel (1), am leichtesten mittelst logarithmischer Rechnung vollzieht, so geben wir in folgender Tafel die Log. $(1 + 0{,}00365\ t)$ für Grade des hunderttheiligen Thermometers von 0° bis 299°. Für Grade unter 0° hat man das auf 0° zu reducirende Gasvolum, statt mit $(1 + 0{,}00365\ t)$ zu dividiren, zu multipliciren oder den Logarithmus von $(1 + 0{,}00365\ t)$ zum Logarithmus des Luftvolums zu addiren. Kürze halber ist die Zahl 0,00365 mit α bezeichnet.

Wahre Ausdehnung der Gase. $\alpha = 0{,}00365$.

t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.
0	0,00000		40	0,05918	138	80	0,11126	123	120	0,15776	110	160	0,19975	100
1	0,00158	158	41	0,06056	138	81	0,11249	123	121	0,15886	110	161	0,20075	100
2	0,00316	158	42	0,06194	138	82	0,11371	122	122	0,15996	110	162	0,20175	100
3	0,00473	157	43	0,06331	137	83	0,11493	122	123	0,16105	109	163	0,20275	100
4	0,00629	156	44	0,06468	137	84	0,11614	121	124	0,16215	110	164	0,20374	99
5	0,00785	156	45	0,06605	137	85	0,11735	121	125	0,16324	109	165	0,20473	99
6	0,00941	156	46	0,06741	136	86	0,11856	121	126	0,16432	108	166	0,20572	99
7	0,01096	155	47	0,06876	135	87	0,11977	121	127	0,16541	109	167	0,20670	98
8	0,01250	154	48	0,07011	135	88	0,12097	120	128	0,16649	108	168	0,20769	99
9	0,01404	154	49	0,07146	135	89	0,12217	120	129	0,16757	108	169	0,20867	98
10	0,01557	153	50	0,07280	134	90	0,12336	119	130	0,16864	107	170	0,20965	98
11	0,01710	153	51	0,07414	134	91	0,12455	119	131	0,16972	108	171	0,21063	98
12	0,01862	152	52	0,07547	133	92	0,12574	119	132	0,17079	107	172	0,21160	97
13	0,02013	152	53	0,07680	133	93	0,12693	119	133	0,17186	107	173	0,21257	97
14	0,02164	151	54	0,07813	133	94	0,12811	118	134	0,17292	106	174	0,21354	97
15	0,02315	151	55	0,07945	132	95	0,12929	118	135	0,17399	107	175	0,21451	97
16	0,02465	150	56	0,08077	132	96	0,13046	117	136	0,17505	106	176	0,21548	97
17	0,02615	150	57	0,08209	132	97	0,13163	117	137	0,17611	106	177	0,21644	96
18	0,02764	149	58	0,08340	131	98	0,13280	117	138	0,17716	105	178	0,21740	96
19	0,02912	148	59	0,08470	130	99	0,13397	117	139	0,17821	105	179	0,21836	96
20	0,03060	148	60	0,08600	130	100	0,13513	116	140	0,17926	105	180	0,21932	96
21	0,03207	147	61	0,08730	130	101	0,13629	116	141	0,18031	105	181	0,22028	96
22	0,03354	147	62	0,08860	130	102	0,13745	116	142	0,18136	105	182	0,22123	95
23	0,03501	147	63	0,08989	129	103	0,13860	115	143	0,18240	104	183	0,22218	95
24	0,03647	146	64	0,09117	128	104	0,13975	115	144	0,18344	104	184	0,22313	95
25	0,03792	145	65	0,09246	129	105	0,14090	115	145	0,18448	104	185	0,22408	95
26	0,03937	145	66	0,09374	128	106	0,14205	115	146	0,18551	103	186	0,22502	94
27	0,04082	145	67	0,09501	127	107	0,14319	114	147	0,18655	104	187	0,22597	95
28	0,04226	144	68	0,09628	127	108	0,14433	114	148	0,18758	103	188	0,22691	94
29	0,04370	144	69	0,09755	127	109	0,14546	113	149	0,18861	103	189	0,22785	94
30	0,04513	143	70	0,09882	127	110	0,14659	113	150	0,18963	102	190	0,22879	94
31	0,04655	142	71	0,10008	126	111	0,14772	113	151	0,19065	102	191	0,22972	93
32	0,04798	143	72	0,10133	125	112	0,14885	113	152	0,19167	102	192	0,23065	93
33	0,04939	141	73	0,10259	126	113	0,14997	112	153	0,19269	102	193	0,23158	93
34	0,05080	141	74	0,10384	125	114	0,15109	112	154	0,19371	102	194	0,23251	93
35	0,05222	142	75	0,10508	124	115	0,15221	112	155	0,19472	101	195	0,23344	93
36	0,05362	140	76	0,10633	125	116	0,15333	112	156	0,19573	101	196	0,23437	93
37	0,05502	140	77	0,10757	124	117	0,15444	111	157	0,19674	101	197	0,23529	92
38	0,05641	139	78	0,10880	123	118	0,15555	111	158	0,19775	101	198	0,23621	92
39	0,05780	139	79	0,11003	123	119	0,15666	111	159	0,19875	100	199	0,23713	92

Digitized by Google

t. C.	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Lgo (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.	t. C°	Log (1+αt)	Diff.
200	0,23805	92	220	0,25600	88	240	0,27323	84	260	0,28981	81	280	0,30578	78
201	0,23896	91	221	0,25687	87	241	0,27408	85	261	0,29062	81	281	0,30656	78
202	0,23987	91	222	0,25775	88	242	0,27492	84	262	0,29144	82	282	0,30735	79
203	0,24079	92	223	0,25863	88	243	0,27576	84	263	0,29225	81	283	0,30813	78
204	0,24170	91	224	0,25950	87	244	0,27660	84	264	0,29305	80	284	0,30891	78
205	0,24260	90	225	0,26037	87	245	0,27744	84	265	0,29386	81	285	0,30968	77
206	0,24351	91	226	0,26124	87	246	0,27827	83	266	0,29466	80	286	0,31046	78
207	0,24441	90	227	0,26211	87	247	0,27911	84	267	0,29547	81	287	0,31123	77
208	0,24532	91	228	0,26297	86	248	0,27994	83	268	0,29627	80	288	0,31201	78
209	0,24622	90	229	0,26384	87	249	0,28077	83	269	0,29707	80	289	0,31278	77
210	0,24711	89	230	0,26470	86	250	0,28160	83	270	0,29787	80	290	0,31355	77
211	0,24801	90	231	0,26556	86	251	0,28243	83	271	0,29867	80	291	0,31432	77
212	0,24890	89	232	0,26642	86	252	0,28326	83	272	0,29946	79	292	0,31509	77
213	0,24980	90	233	0,26727	85	253	0,28408	82	273	0,30026	80	293	0,31586	77
214	0,25069	89	234	0,26813	86	254	0,28490	82	274	0,30105	79	294	0,31662	76
215	0,25158	89	235	0,26899	86	255	0,28573	83	275	0,30184	79	295	0,31738	76
216	0,25246	88	236	0,26984	85	256	0,28655	82	276	0,30263	79	296	0,31815	77
217	0,25335	89	237	0,27069	85	257	0,28737	82	277	0,30342	79	297	0,31891	76
218	0,25423	88	238	0,27154	85	258	0,28818	81	278	0,30421	79	298	0,31967	76
219	0,25512	89	239	0,27239	85	259	0,28900	82	279	0,30500	79	299	0,32043	76

2. Ausdehnung der flüssigen Körper.

Als allgemeines Resultat der bisherigen Untersuchungen über die Ausdehnung der Flüssigkeiten hat sich ergeben: dass sie erstlich nach der Natur der Flüssigkeiten verschieden ist, und dann, wenn die Luft als gleichförmig angesehen wird, keinen gleichförmigen Gang mit der Temperatur befolgt, vielmehr im Allgemeinen wächst so wie die Temperatur steigt, und zwar um so mehr wächst, je mehr sich die Temperatur dem Siedpunkt der Flüssigkeit nähert. Flüssigkeiten von sehr hohem Siedpunkt befolgen in der Regel in niederen Temperaturen einen der Gleichförmigkeit nahe kommenden Gang in ihrer Ausdehnung. Ein allgemeines Gesetz für die Ausdehnung der Flüssigkeiten ist bisher noch nicht aufgefunden, und dürfte auch wohl schwierig aufzufinden seyn, da hier die Wirkung der Wärme durch Gegenwirkung der Cohäsionskräfte sehr verwickelt wird.

Die Methoden, deren man sich zur Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten bedient hat, sind so ziemlich dieselben, welche schon bei den Gasen angeführt wurden. Die beiden üblichsten bestehen darin, dass man entweder die Volume der Flüssigkeit, in einem thermometerartig gestalteten Glaskörper bei verschiedenen Temperaturen misst oder die Gewichtsmengen bestimmt, die von derselben einen ähnlichen Körper nur mit gröfserem Behälter und capillar auslaufendem Hals bei verschiedenen Temperaturen ganz erfüllen. Bei beiden Methoden kann man sowohl von der niederen zur hohen Temperatur übergehen, als den umgekehrten Gang befolgen, in welchem letzteren Falle man denn eigentlich die Zusammenziehungen misst. Zwei andere Methoden sind hydrostatischer Natur. Nach der einen bestimmt man, entweder mittelst des Aräometers, oder besser mittelst der Wage, die specifischen Gewichte der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, da diese Gewichte sich umgekehrt wie die Volume verhalten; nach der zweiten, deren schon S. 608 gedacht wurde, misst man die Höhen zweier Säulen derselben Flüssigkeit, die in einer U-förmigen Glasröhre bei ungleicher Temperatur einander das Gleichgewicht halten; das Verhältniss dieser Höhen ist auch das der Volume

Digitized by Google

Durch die drei ersten Methoden erhält man unmittelbar nur die scheinbare Ausdehnung einer Flüssigkeit (S. 606 Anmerk.). Um die wahre Ausdehnung derselben zu bekommen, bedarf es noch, wie bei den Gasen, einer Berichtigung wegen der Ausdehnung des festen Körpers der zum Behälter der Flüssigkeit oder zur hydrostatischen Wägung diente.

Genau angenommen, bedarf man sogar noch der wahren Ausdehnung des Quecksilbers und der Luft oder wenigstens der letzteren. Denn, da die Flüssigkeiten sich nicht gleichförmig ausdehnen, man sich also zur Bestimmung ihrer Ausdehnbarkeit nicht auf solche feste Punkte, wie der Gefrier- und Siedpunkt des Wassers sind, beschränken kann, so hat man zur Temperaturbestimmung noch ein Thermometer nöthig. Dies könnte nur ein Quecksilber- oder Luftthermometer seyn. Beide geben aber, strenge genommen, die Temperatur nicht unmittelbar an, sondern erst nach einer Rechnung, zu deren Ausführung die Kenntniss der wahren Ausdehnung des Glases, des Quecksilbers und der Luft erforderlich ist. Selbst die vierte Methode, die von Dulong und Petit angewandte, giebt sonach für andere Temperaturen als der Gefrier- und Siedpunkt des Wassers die Ausdehnung der Flüssigkeiten nicht unabhängig von der dieser Körper an.

Um dieses zu verdeutlichen, sey folgendes bemerkt. Der Grad eines z. B. 100theiligen Thermometers bei der Temperatur t ist offenbar gleich der scheinbaren Ausdehnung (S. 606, Anmerk. ††) der thermometrischen Flüssigkeit der Temperatur bei $t°$, dividirt durch die bei der Temperatur 100° und multiplicirt mit der Zahl 100. Bezeichnet man also die scheinbaren Volume der thermometrischen Flüssigkeit bei den Temperaturen 0°, $t°$, 100° respective mit V_0, V_t, V_{100}, so ist der Ausdruck für den Thermometergrad bei der Temperatur t:

$$\frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100$$

Die scheinbaren Volume einer Flüssigkeit sind aber, wie S. 606 (Anmerk. ††) gezeigt, gleich den wahren, dividirt durch die wahren Volume der thermometrischen Hülle, also des Glases. Sind nun die wahren Volume bei den Temperaturen 0°, t, 100° respective 1, $1 + \triangle_t$, $1 + \triangle_{100}$ für Quecksilber, 1, $1 + \alpha_t$, $1 + \alpha_{100}$ für Luft und 1, $1 + \delta_t$, $1 + \delta_{100}$ für Glas, und setzt man überdies das scheinbare Volum V_0 auch gleich Eins, so hat man, nach Substitution dieser Gröfsen in dem obigen Ausdruck.

Für den Grad q_t eines hunderttheiligen Quecksilberthermometers

$$q_t = \frac{\triangle_t - \delta_t}{\triangle_{100} - \delta_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_t} \cdot 100 \quad . \quad . \quad (1)$$

und für den Grad l_t eines hunderttheiligen Luftthermometers (worin die Luft immer unter constantem Druck bleibt)

$$l_t = \frac{\alpha_t - \delta_t}{\alpha_{100} - \delta_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_t} \cdot 100 \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

oder wenn man zur Vereinfachung annimmt (was für Temperaturen, die nicht weit über 100° hinausgehen, erlaubt ist), dass die wahre Ausdehnung des Glases sowohl der des Quecksilbers als auch diese beiden Ausdehnungen der wahren Ausdehnung der Luft oder der Temperatur proportional seyen, d. h. sowohl $\delta_t = n \triangle_t$ und $\delta_{100} = n \triangle_{100}$ als auch $\delta_t = m \alpha_t$ und $\delta_{100} = m \alpha_{100}$:

Digitized by Google

$$q_t = \frac{\triangle_t}{\triangle_{100}} \cdot \frac{1+\delta_{100}}{1+\delta_t} \cdot 100 \text{ und } l_t = \frac{\alpha_t}{\alpha_{100}} \cdot \frac{1+\delta_{100}}{1+\delta_t} \cdot 100 \quad \ldots \quad (3)$$

Da die wahren Temperaturgrade der 100theiligen Skale, nach dem früher Gesagten zum Ausdruck gaben:

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_{100}} \cdot 100$$

so ersieht man, dass man, strenge genommen, weder mit dem Quecksilberthermometer, noch mit dem Luftthermometer unmittelbar die Temperaturgrade beobachten kann, sondern sie erst aus den Angaben dieser Instrumente durch eine Rechnung zu finden im Stande ist, zu der man die wahre Ausdehnung des Quecksilbers, des Glases und der Luft kennen muss.

Die Bestimmung der Ausdehnbarkeit flüssiger Körper ist also, abgerechnet alle sonstigen Schwierigkeiten, in der Ausführung, wenn sie den letzten Grad von Schärfe haben soll, eine etwas verwickelte Aufgabe, deren Lösung viele Geschicklichkeit und genaue Instrumente erfordert. Man darf wohl behaupten, dass sie in dieser Schärfe bisher noch bei keiner Flüssigkeit gelöst worden sey.

Am genauesten ist die Ausdehnung des Quecksilbers und die des Wassers untersucht, weil beide für andere physikalische Aufgaben von grofser Wichtigkeit sind, z. B. erstere für die Berichtigung der Barometerstände und letztere zur genauen Bestimmung absoluter und specifischer Gewichte.

Die Ausdehnung des Quecksilbers ist am sorgfältigsten von Dulong und Petit untersucht *), aber ihre Resultate sind nicht so genau, wie sie es nach dem angewandten Verfahren, welches das S. 608 beschriebene war, hätten seyn können. Statt nämlich ihre Resultate von jeder anderen Angabe unabhängig zu machen, was nach der S. 609 auseinandergesetzten Rechnung hätte geschehen können, stützten sie dieselbe auf Gay-Lussac's Bestimmung der Ausdehnung der Luft. Aus den Angaben des Luftthermometers leiteten sie nämlich die Temperatur mittelst des Coëfficienten 0,00375 ab, von dem wir jetzt nach Rudberg's Arbeit wohl annehmen dürfen, dass er für trockene Luft (oder richtiger für trockene Luft in einem wohl getrockneten Gefäfs) unrichtig ist. Ihre Temperaturen und mithin auch ihre Angaben über die wahre Ausdehnung des Quecksilbers sind nicht ganz richtig, sobald sie, was zu vermuthen ist, ihr Luftthermometer und die Luft darin wohl getrocknet hatten. Leider giebt ihre Abhandlung über diesen letzten Punkt keine Gewissheit, ja es ist selbst zweifelhaft, ob man unter den Temperaturen wahre oder scheinbare Volume der Luft zu verstehen habe. Sind die Temperaturen durch die wahren Volume einer wohlgetrockneten Luftmasse gemessen, so würde ihr Grad 100 etwa dem Grad 102,7 nach richtiger Skale entsprechen und die wahre Ausdehnung für den richtigen Grad 100 würde statt $^1/_{55,5}$ ungefähr $^1/_{57}$ seyn.

Unter diesem Gesichtspunkt hat man folgende Resultate dieser Physiker zu betrachten:

---

*) Ann. de chim. et de phys. T. VII, p. 120 u. 124.

Digitized by Google

Temperaturen abgeleitet aus der Ausdehnung der Luft.	Wahre Ausdehnungen des Quecksilbers für 100 Grade *). Mittlere Resultate.	Temperaturen, angezeigt von der als gleichförmig vorausgesetzten Ausdehnung des Quecksilbers.
0° C.	0°	0° C.
100°	1/55,50	100°
200°	1/54,25	204°,61
300°	1/53,00	314 ,15

Auch diesem folgt dann, dass die wahre Ausdehnung des Quecksilbers nicht gleichiörmig ist, sondern mit steigender Temperatur wächst, doch aber so langsam, dass man sie zwischen 0° und 100° C. als gleichförmig betrachten kann. Innerhalb dieses Intervalls, kann man also annehmen, beträgt (vorbehaltlich die obenstehende Bemerkung) die wahre Ausdehnung des Quecksilbers für jeden Grad der hunderttheilchen Skale $= \frac{1}{5550}$.

Dulong und Petit haben auch einen Vergleich des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer angestellt und dabei folgende Resultate erhalten:

Quecksilberthermometer.	Luftthermometer (berichtigt).	Quecksilberthermometer.	Luftthermometer (berichtigt).
— 36° C.	— 36° C.	+ 200° C.	+ 197°,05
0	0	250	245 ,05
+ 100	+ 100	300	292 ,70
150	148,70	360	350 ,00

Wohl zu bemerken ist hiebei, dass diese Tafel nicht, was zu bedauern ist, die entsprechenden Stände beider Thermometer enthält, sondern die Beziehung zwischen dem unberichtigten Quecksilberthermometer und dem wegen der Ausdehnung des Glases berichtigten Luftthermometer. Wären die Stände beider Thermometer unberichtigt gegeben, was auch für die Anwendung von gröfserem Nutzen gewesen seyn würde, so hätte man die numerischen Werthe der Relation zwischen den Gröfsen l_t und q_t der Gleichungen (1), (2) und (3) (S. 614).

Für die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers in Glas fanden dieselben Physiker, nach ihren Bestimmungen der Ausdehnung des Glases, folgende Werthe:

*) Aeltere Bestimmungen der Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° u. 100° ergaben folgende Werthe:

Dalton . . . 1/50	Le Roy . . . 1/59	Lavoisier . . . 1/54
Cavendish . . 1/53	Shuckburgh . . 1/54	Delisle . . . 1/66
Deluc . . . 1/55	Hällström . . 1/55	Casbois . . . 1/67

u. s. w.

Digitized by Google

Lufthermometer (berichtigt.)	Ausdehnung für 100 Grade		Temperatur abgeleitet aus der gleichförmig angenommenen Ausdehnung des Glases.
	scheinbare des Quecksilbers.	wahre des Glases.	
100 C.	1/64,80	1/387	100°
200	1/63,78	1/363	213 ,2
300	1/63,18	1/329	352 ,9

Die Ausdehnung des Wassers. Das Wasser zeigt nicht nur, wie alle Flüssigkeiten, eine ungleichförmige Ansdehnung, sondern überdies die Merkwürdigkeit, dass es einige Grade oberhalb seines Gefrierpunkts seine gröfste Dichtigkeit besitzt. Wenn es also von einer höheren Temperatur ab bis zum Gefrierpunkt erkaltet, so zieht es sich nicht fortwährend zusammen, sondern dehnt sich, bevor es den letzteren Punkt erreicht, ein wenig wieder aus.

Diese sonderbare Eigenschaft, die schon im 17ten Jahrhundert von den Mitgliedern der *Academia del Cimento* beobachtet wurde, giebt zu der Erscheinung Anlass, dass, wenn man mitten in ein etwa 8 Zoll hohes und 4 Zoll weites, mit warmem Wasser gefülltes Gefäfs die Kugeln zweier Thermometer eintaucht, die eine oben, etwa 2 Zoll unterhalb der Wasserfläche, die andere unten, etwa 2 Zoll oberhalb des Bodens, alsdann, bei langsamer Erkaltung des Gefäfses in einem Zimmer, dessen Temperatur 1 bis 2° C. beträgt, anfangs das obere, später das untere Thermometer eine höhere Temperatur als das andere zeigt, während bei langsamer Erwärmung des Gefäfses von 1 bis 8° C. aufwärts, das Umgekehrte stattfindet.

So beobachtete Hällström:

Beim Erkalten Lufttemperetur = + 1°,5 C.		Beim Erwärmen Lufttemperatur = + 20° C.	
Unteres Thermometer.	Oberes Thermometer.	Unteres Thermometer.	Oberes Thermometer.
+ 4°,95 C.	+ 6°,19 C.	+ 2°,45 C.	+ 1°,40 C.
4 ,56	5 ,28	2 ,74	2 ,09
4 ,47	4 ,88	3 ,32	2 ,79
4 ,37	4 ,18	3 ,51	3 ,49
4 ,33	3 ,79	3 ,80	5 ,58
3 ,80	3 ,10	4 ,76	6 ,49
3 ,61	2 ,90	5 ,15	6 ,91
3 ,23	2 ,50	5 ,35	7 ,32

Der Vorgang bei dieser Erscheinung, ist folgender. Beim Erkalten werden die Wassertheile an den Seiten des Gefäfses früher als die in der Mitte befindlichen auf die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit herabgebracht; sie müssen also, so lange jene mittlichen Wassertheile eine höhere Temperatur, d. h. eine geringe Dichte besitzen, herabfliefsen und das untere Thermometer erkalten, während das obere durch den gleichzeitig in der Mitte aufsteigenden Strom wärmeren Wassers am Erkalten gehemmt wird. Bei weiterer Erkaltung, unterhalb des Punkts der gröfs-

Digitized by Google

ten Dichtigkeit, werden die Seitentheilchen specifisch leichter als die Masse im Innern; sie steigen demnach in die Höhe und bringen so, im Verein mit dem in der Mitte des Gefäfses herabgehenden Strom wärmeren Wassers die umgekehrte Wirkung auf das Thermometer hervor. Bei seitlicher Erwärmung des Gefäfses, von etwa 0° an, ist der Vorgang ein ähnlicher; anfangs steigen die seitlichen Theile hinab, später hinauf; weil sie aber eine höhere Temperatur besitzen als die mittleren Theile, so erwärmen sie anfangs das untere, später das obere Thermometer.

Bei der Temperatur, bei welcher das Wasser die gröfste Dichtigkeit besitzt, werden natürlich keine solche Strömungen eintreten und daher beide Thermometer einen gleichen Stand annehmen. Die gleiche Temperatur, welche beide alsdann zeigen, wird also (abgesehen von geringen Störungen) die der gröfsten Dichtigkeit des Wassers seyn. Auf diese Weise haben auch Tralles*), Hope**) und Hällström***) die genannte Temperatur zu bestimmen versucht; letzterer hat aus 14 Reihen sorgfältiger Beobachtungen, wie deren zwei so eben beispielshalber angeführt wurden, für diese Temperaturen den Werth $= +4°{,}004$ C. gefunden.

Untersuchungen über den vollständigen Gang der Ausdehnung des Wassers sind in bedeutender Anzahl angestellt, nach der ersten der S. 613 erwähnten Methode von Deluc, Dalton und Muncke, nach der zweiten von Blagden und Gilpin, nach der dritten mittels des Aräometers von Schmidt und Charles, mittelst hydrostatischer Wägung von Lefevre-Gineau, Bischof, Stampfer †) und Hällström ††). Besonders der letzte Physiker ist es, der diese Aufgabe am schärfsten zu bestimmen suchte. Nicht nur, dass er selbst durch Abwägung von Glaskugeln in Wasser von verschiedener Temperatur, von 0° bis 30° C., eine Reihe genauer Data sammelte, sie nach eigenem Versuche über die Ausdehnung der angewandten Glasart sorgfältig berichtigte, und dann, zur Elimination der Beobachtungsfehler, nach der mühsamen Methode der kleinsten Quadrate scharf berechnete, hat er später die Arbeiten von Muncke und Stampfer einer ähnlichen Berechnung unterworfen †††), und gezeigt, zu welchen Resultaten dieselben eigentlich führen. Da seine Angaben vorzugsweise auf Beachtung Anspruch machen, so geben wir sie hier zunächst in nachfolgenden Tafeln.

---

*) Gilb. Ann. Bd. 27, S. 260.
**) Biot, Traité T. I, p. 261.
***) Pogg. Ann. Bd. 9, S. 530.
†) Pogg. Ann. Bd. 21, S. 75.
††) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 129.
†††) Pogg. Ann. Bd. 34, S. 240.

Digitized by Google

Wahre Ausdehnung des Wassers, nach Hällström's Bestimmung *). Dichtigkeit und Volum bei 0° = 1 gesetzt.

Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.	Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.
0° C.	1,0000000	1,0000000	15° C.	0,9993731	1,0006273
1	1,0000466	0,9999536	16	0,9992340	1,0007666
2	1,0000799	0,9999202	17	0,9990832	1,0009176
3	1,0001004	0,9998996	18	0,9989207	1,0010805
4	1,00010817	0,9998918	19	0,9987468	1,0012548
4,1	1,00010824	0,99989177	20	0,9985615	1,0014406
5	1,0001032	0,9998968	21	0,9983648	1,0016379
6	1,0000856	0,9999144	22	0,9981569	1,0018465
7	1,0000555	0,9999445	23	0,9979379	1,0020664
8	1,0000129	0,9999872	24	0,9977077	1,0022976
9	0,9999579	1,0000421	25	0,9974666	1,0025398
10	0,9998906	1,0001094	26	0,9972146	1,0027932
11	0,9998112	1,0001888	27	0,9969518	1,0030575
12	0,9997196	1,0002804	28	0,9966783	1,0033328
13	0,9996160	1,0003841	29	0,9963941	1,0036189
14	0,9995005	1,0004997	30	0,9960993	1,0039160

Die in dieser Tafel angegebene Dichtigkeit ist das Resultat der aus den Messungen sich ergebenden Formel:

$$D = 1 + 0{,}000052939\,t - 0{,}0000065322\,t^2 + 0{,}00000001445\,t^3$$

worin D die Dichtigkeit und t die Temperatur nach Centesimalgraden bezeichnet. Die wahrscheinliche Unsicherheit in den Werthen von D ist $= 0{,}0000035$. Die Volume sind natürlich die Werthe von $\frac{1}{D}$.

Auch die folgende Tafel beruht auf dieser Gleichung, nur sind dabei das Volum und die Dichtigkeit beim Punkt der gröfsten Dichtigkeit zur Einheit angenommen, weil dies für manche Aufgaben erforderlich ist.

Wahre Ausdehnung des Wassers nach Hällström's Versuchen Dichtigkeit und Volum bei 4°,1 C. = 1 gesetzt.

Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.	Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.
0° C.	0,9998918	1,0001082	15° C.	0,9992647	1,0007357
1	0,9999382	1,0000617	16	0,9991260	1,0008747
2	0,9999717	1,0000281	17	0,9989752	1,0010259
3	0,9999920	1,0000078	18	0,9988125	1,0011888
4	0,9999995	1,0000002	19	0,9986387	1,0013631
4,1	1,0000000	1,0000000	20	0,9984534	1,0015490
5	0,9999950	1,0000050	21	0,9982570	1,0017560
6	0,9999772	1,0000226	22	0,9980489	1,0019549
7	0,9999472	1,0000527	23	0,9978300	1,0021746
8	0,9999044	1,0000954	24	0,9976000	1,0024058
9	0,9998497	1,0001501	25	0,9973587	1,0026483
10	0,9997825	1,0002200	26	0,9971070	1,0029016
11	0,9997030	1,0002970	27	0,9968439	1,0031662
12	0,9996117	1,0003888	28	0,9965704	1,0034414
13	0,9995080	1,0004924	29	0,9962864	1,0037274
14	0,9993922	1,0006081	30	0,9959917	1,0040245

*) Hällström hat seine Messungen später (*Pogg. Ann. Bd.* 34, *S.* 229) nochmals in einer etwas abgeänderten Weise berechnet und dadurch Resultate

Digitized by Google

Wahre Ausdehnung des Wassers, nach Muncke's und Stampfer's Versuchen, berechnet von Hällström.
Dichtigkeit und Volum bei 0° = 1 gesetzt.

Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.	Temperatur.	Dichtigkeit.	Volum.
0° C.	1,000000	1,000000	22° C.	0,997982	1,002022
1	1,000050	0,999950	23	0,997754	1,002251
2	1,000080	0,999915	24	0,997515	1,002491
3	1,000106	0,999894	25	0,997267	1,002741
3,9	1,000118	0,999882	26	0,997008	1,003001
4	1,000112	0,999888	27	0,996740	1,003271
5	1,000103	0,999897	28	0,996463	1,003549
6	1,000081	0,999919	29	0,996178	1,003837
7	1,000044	0,999956	30	0,995802	1,004216
8	0,999994	1,000006	35	0,994272	1,005761
9	0,999931	1,000069	40	0,992560	1,007496
10	0,999855	1,000145	45	0,990654	1,009434
11	0,999765	1,000235	50	0,988563	1,011570
12	0,999662	1,000338	55	0,986297	1,013894
13	0,999547	1,000453	60	0,983867	1,016398
14	0,999419	1,000581	65	0,981280	1,019078
15	0,999280	1,000720	70	0,978550	1,021920
16	0,999128	1,000872	75	0,975685	1,024921
17	0,998966	1,001035	80	0,972695	1,028072
18	0,998791	1,001210	85	0,969590	1,031364
19	0,998605	1,001397	90	0,966379	1,034791
20	0,998408	1,001594	95	0,963070	1,038346
21	0,998201	1,001802	100	0,959678	1,042016

Von 0° bis 30° C. ist diese Tafel das Resultat der aus Stampfer's und einem Theile von Muncke's Messungen hergeleiteten Gleichung:

$$V = 1 - 0{,}000057577\,t + 0{,}0000075601\,t^2 - 0{,}000000035091\,t^3$$

Von 30° bis 100° beruht sie auf der aus einem andern Theile von Muncke's Messungen berechneten Gleichung:

$$V = 1 - 0{,}0000094178\,t + 0{,}00000533661\,t^2 - 0{,}0000000104086\,t^3$$

Was nun die Temperatur des Maximums der Dichte des Wassers betrifft, so beträgt sie nach Hällström's Berechnungen und

1) Hällström's Beobacht.	= 4°,108 ± 0°,238	also	4°,346 C.	
			3 ,870	»
2) Hällström's	» = 4 ,031 ± 0 ,135	»	4 ,165	»
			3 ,897	»
3) Muncke's	» = 3 ,879 ± 0 ,058	»	3 ,937	»
			3 ,821	»
4) Muncke's	» = 3 ,972 ± 0 ,159	»	4 ,131	»
			3 ,813	»
5) Stampfer's	» = 3 ,790 ± 0 ,140	»	3 ,930	»
			3 ,630	»

(Die Angaben Nr. 1 und 2 beruhen auf den nämlichen Versuchen, nur auf verschiedenen Berechnungen. Nr. 3 und 4 sind dagegen aus verschiedenen Reihen der Muncke'schen Versuche abgeleitet.)

---

erhalten, die sich ein wenig von den in dieser Tafel gegebenen entfernen. Da aber die Unterschiede nur sehr gering sind (bei 30° beträgt z. B. nach der neuen Berechnung das Volum 1,003944, also nur 0,000028 mehr als oben) und seine neue Tafel nicht durchgehends von Grad zu Grad fortschreitet, so haben wir hier der alten den Vorzug gegeben.

Digitized by Google

Aus den vier letzten Werthen hat Hällström den Mittelwerth, mit Berücksichtigung des Gewichts eines jeden, berechnet, und findet so als Endresultat für die Temperatur t des Maximums der Dichte des Wassers:

$$t = 3^{\circ},90 \text{ C. mit der Fehlergränze } \pm 0,04,$$

welcher Werth auch in der letzten der drei Tafeln enthalten ist. In den meisten Fällen kann man wohl ohne Schaden die runde Zahl $t = 4^{\circ},0$ C. annehmen, und selbst $t = 4^{\circ},1$ C. (wie in der ersten Tafel), da die Dichtigkeit des Wassers in der Nähe dieses Punkts sich nur sehr wenig verändert, und da man, trotz aller Sorgfalt, die auf die obigen Messungen verwandt ward, immer noch Zweifel hegen könnte, ob die Temperaturbestimmungen, von denen eben so viel abhängt, als von den Messungen des Volums, den letzten Grad von Schärfe hatten *).

Das eben Gesagte erhält noch eine Bestätigung durch die Untersuchungen von Rudberg und Despretz. Ersterer fand durch eine Arbeit, die bisher nicht weiter veröffentlicht worden, das Dichtigkeitsmaximum des Wassers bei $= + 4^{\circ},02$ C. **), Letzterer bei $= + 4^{\circ},0$ C.

Despretz's Angabe ist das Resultat zweier sehr ausgedehnter Reihen von Messungen; bei der ersten wurde das Volum des Wassers in einem thermometerartigen Apparat von — 9° bis + 17° C. gemessen, bei der zweiten das Dichtigkeitsmaximum durch die vorhin auseinandersetzte Methode der Strömungen mittelst vier in horizontaler Lage über einander angebrachter Thermometer bestimmt, sowohl beim Erwärmen als beim Erkalten. Achtzehn Versuche der ersten Art gaben im Mittel die Temperatur des Maximums $= 4^{\circ},007$. Von den Versuchen der letzteren Art gaben die beim Erwärmen als mittleres Resultat $= 3^{\circ},974$, die beim Erkalten $= 3^{\circ},995$. Das Mittel aus allen ist $= 3^{\circ},997$ oder 4° C. ***), Despretz scheint seine Messungen mit vieler Sorgfalt angestellt zu haben. Aufser den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln hat er auch noch vor und nach jedem Versuche den Nullpunkt seiner Thermometer unter-

*) Welche Werthe die früheren Beobachtungen und Berechnungen ergeben haben, mag man aus folgender Tafel ersehen:

Beobachter.	Berechner.	t	Beobachter.	Berechner.	t
Deluc . . .	Biot . . .	3°,42 C.	Charles . .	Paucker . .	3°,88 C.
» . . .	Ekstrand .	3 ,60	Lefevre - Gi-	Lefevre - Gi-	
» . . .	Paucker . .	1 ,76	neau . .	neau . .	4 ,44
» . . .	Hällström .	1 ,76	Hällström .	Hällstrom .	4 ,35
Dalton . .	Dalton . .	2 ,22	Bischof . .	Bischof . .	4 ,06
» . . .	Biot . . .	4 ,35	Rumford . .	Rumford . .	4 ,39
Gilpin . .	Young . .	3 ,89	» . .	» . .	3 ,47
» . . .	Biot . . .	3 ,89	Tralles . .	Tralles . .	4 ,33
» . . .	Eytelwein .	2 ,59	Hope . . .	Hope . . .	3 ,33
» . . .	Walbeck .	0 ,44	» . . .	» . . .	3 ,88
» . . .	Hällström .	3 ,82	» . . .	» . . .	4 ,16
Schmidt . .	Eytelwein .	2 ,91	Ekstrand .	Ekstrand .	3 ,60
» . . .	Hällström .	8 ,63	» . . .	» .	3 ,90
Charles . .	Biot . . .	3 ,99			

**) Berzelius' Jahresbericht XIV, S. 102.

***) Ann. de chim. et de phys. T. 70, p. 5. — Durch die Methode der Strömungen fand Hällström die Temperatur des Maximums, wie schon erwähnt,

Digitized by Google

sucht, und wenn durch die Erwärmung oder Erkältung eine Verrückung dieses Punkts eingetreten war, die desfallsige Berichtigung angebracht; ebenso hat er berücksichtigt, dass die Thermometer, wenn sie, wie bei der Methode der Strömungen, in horizontaler Lage angewandt werden, eine etwas zu hohe Angabe liefern. Allein er scheint doch nicht die Thermometergrade auf wahre Temperaturen reducirt zu haben, und überdies hat er aus seinen zahlreichen Messungen die Resultate nur mittelst einer graphischen Construction abgeleitet. Wahrscheinlich würden diese etwas anders ausfallen, wenn man die Beobachtungen, wie es Hällström mit den seinigen that, nach der strengen, aber freilich etwas mühsamen Methode der kleinsten Quadrate berechnen wollte.

Endlich hat Despretz noch das Volum des Wassers nach erwähnter Art in zwei thermometerartigen Apparaten für 19 Punkte zwischen 4° und 99°,3 C. gemessen, und darnach mittelst graphischer Interpolation eine Tafel entworfen, die wir, zum Vergleich mit der schon gegebenen, hier folgen lassen:

Wahre Volume des Wassers, nach Despretz.

Temp.	Volume.	Temp.	Volume.	Temp.	Volume.	Temp.	Volume.
4°C	1,0000000	29°C	1,00403	53°C	1,01345	77°C	1,02694
5	1,0000082	30	1,00433	54	1,01395	78	1,02761
6	1,0000309	31	1,00463	55	1,01445	79	1,02823
7	1,0000708	32	1,00494	56	1,01495	80	1,02885
8	1,0001216	33	1,00525	57	1,01547	81	1,02954
9	1,0001879	34	1,00555	58	1,01597	82	1,03022
10	1,0002684	35	1,00593	59	1,01647	83	1,03090
11	1,0003598	36	1,00624	60	1,01698	84	1,03156
12	1,0004723	37	1,00661	61	1,01752	85	1,03225
13	1,0005862	38	1,00699	62	1,01809	86	1,03293
14	1,0007146	39	1,00734	63	1,01862	87	1,03361
15	1,0008751	40	1,00773	64	1,01913	88	1,03430
16	1,0010215	41	1,00812	65	1,01967	89	1,03500
17	1,0012067	42	1,00853	66	1,02025	90	1,03566
18	1,00139	43	1,00894	67	1,02085	91	1,03639
19	1,00158	44	1,00938	68	1,02144	92	1,03710
20	1,00179	45	1,00985	69	1,02200	93	1,03782
21	1,00200	46	1,01020	70	1,02255	94	1,03852
22	1,00222	47	1,01067	71	1,02315	95	1,03925
23	1,00244	48	1,01109	72	1,02375	96	1,03999
24	1,00271	49	1,01157	73	1,02440	97	1,04077
25	1,00293	50	1,01205	74	1,02449	98	1,04153
26	1,00321	51	1,01248	75	1,02562	99	1,04228
27	1,00345	52	1,01297	76	1,02631	100	1,04315
28	1,00374						

An den numerischen Werth der Temperatur, bei welcher das Wasser seine gröfste Dichtigkeit besitzt, knüpft sich für jetzt keine theoretische Betrachtung weiter an; aber er hat für die Praxis dadurch Wichtigkeit erlangt, dass die Urheber des neufranzösischen Gewichts auf den eben nicht glücklichen Gedanken geriethen, dasselbe von diesem Werth abhängig zu machen, indem sie festsetzten, dass das Gewicht eines Kubikcenti-

ebenfalls = 4°,004 C. Dies war der Mittelwerth sämmtlicher Resultate; die Beobachtungen beim Erkalten gaben 4°,575, die beim Erwärmen 3°,433.

Digitized by Google

meters Wasser beim Punkte seiner gröfsten Dichtigkeit die Einheit des neuen Gewichts, Gramme genannt, seyn solle. Eben dadurch ist ein grofser Theil der Untersuchungen über diesen Punkt hervorgerufen worden.

Ausdehnbarkeit wässriger Salzlösungen; sie ist wie die des Wassers ungleichförmig, und hängt sowohl von der Natur als der relativen Menge des im Wasser gelösten Salzes ab; da beide Elemente einer fast unendlichen Abänderung fähig sind und man eben deshalb keine Hoffnung auf baldige Entdeckung eines allgemeinen Gesetzes hegen darf, so scheinen die Untersuchungen in diesem Felde wenig einladend zu seyn, falls sich nicht etwa ein praktisches Interesse daran knüpft. Im Allgemeinen ist dem auch wirklich so, und das erklärt, weshalb im Ganzen so wenig Untersuchungen dieser Art vorhanden sind. Es giebt jedoch einen Gesichtspunkt, unter welchem die Ausdehnbarkeit der Salzlösungen recht viel Interesse besitzt, nämlich in ihrer Beziehung zu der des reinen Wassers und deren Anomalie. Die Frage, ob salziges Wasser gleich dem süfsen ein Maximum der Dichte habe, ist sogar von Wichtigkeit für die physikalische Geographie, indem ohne Beantwortung derselben die Untersuchung über die Temperatur des Meeres in grofser Tiefe nicht abgeschlossen werden kann.

Die Ausdehnung des Meerwassers, in Bezug auf ein etwaiges Maximum der Dichte ist daher mehrfach ein Gegenstand der Untersuchung gewesen. Blagden *) glaubte gefunden zu haben, es besitze ein solches, nur sey es, durch den Salzgehalt das Maximum des reinen Wassers um eben so viel hinabgedrückt als der Gefrierpunkt desselben. An einer Kochsalzlösung, bestehend aus 1 Theile Salz und 4,8 Theile Wasser, fand er den Gefrierpunkt = — 12°,9 C., d. h. = 0° — 12°,9 C., die Temperatur des Maximums der Dichte = — 8°,5 C., d. h. = + 4°,4 — 12°,9 (er setzte nämlich das Maximum des reinen Wassers auf + 4°,4 C.). Marcet **) konnte am wirklichen Meerwasser ***) oberhalb 0° C. kein Maximum wahrnehmen. In einem thermometerartigen Apparat sah er es, nach Berichtigung wegen der Ausdehnung des Glases, bis — 5°,5 C. (22° F.) sich zusammenziehen; bei diesem Punkt erfolgte eine geringe Ausdehnung, aber bald darauf, bei 6° oder 6°,5 C. gefror es und zersprengte den Apparat. Späterhin hat Erman jun. den Gegenstand mit grofser Ausführlichkeit behandelt †). Durch Anwendung verschiedener Methoden (hydrostatischer Abwägungen und der der Strömungen ††) fand er: 1) dass Kochsalzlösung von 1,027 spec. Gew. kein Maximum der Dichtigkeit hat, so lange es flüssig ist, und dass selbst, wenn Eis sich darin bildet, der flüssig gebliebene Theil (wenigstens bis — 3° R. = — 3°,75 C.) beständig und sehr stark an Dichtigkeit zunimmt; 2) dass Kochsalzlösung von 1,020 spec. Gew. ebenfalls kein Maximum besitzt, welches vom Ge-

---

*) Phil. Transact. (1788) Vol. LXXVIII, p. 311.

**) Gilb. Ann. Bd. 63, S. 235.

***) Das Meerwasser enthält in 1000 Thl., nach Gay-Lussac 35,7 bis 37,7, nach Vogel (aus dem atlantischen Ocean) 38 Thl. fester Bestandtheile, bestehend, nach letzterem, aus 21,5 Chlornatrium 5,78 Bittersalz, 3,50 Chlortalcium, 0,20 kohlens. Kalk- und Talkerde, 0,13 schwefels. Kalk.

†) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 463 und Bd. 41, S. 72.

††) Aufserdem einer, die darauf beruht, dass wenn man bei etwa — 15° C. Lufttemperatur ein Thermometer, mit der Kugel etwa 1 Linie über dem Boden, in einem Gefäfs mit Wasser von etwa der Temperatur 8° C. ruhig erkalten lässt, der Gang der Erkaltung beim Punkt des Maximums der Dichte eine grofse Verzögerung erleidet. Meerwasser zeigte eine solche Verzögerung nicht.

Digitized by Google

frierpunkt der Lösung (— 1,56 C.) merklich entfernt wäre; 3) dass Kochsalzlösung von 1,010 spec. Gew. ein Maximum besitzt und zwar bei + 1°,87 C. Damit in einigem Widerspruch steht eine neuere Untersuchung von Despretz **). Indem dieser Meerwasser (das bei 20° C. die Dichte 1,0273 besafs) in einen thermometerartigen Apparat einschloss (eine Methode, die Erman nicht anwandte) und ruhig bis 6,10 und auch wohl 13 Centigrad unter Null erkalten liefs, auch, nach eigenen Versuchen, die nöthige Correction wegen der Ausdehnung des Glases anbrachte, fand er, dass dasselbe ein Maximum der Dichte habe, und zwar, im Mittel auf fünf Versuchen, bei — 3°,67 C. Erschüttert gefror dies Meerwasser bei — 2°,55 C. und dabei stieg das Thermometer auf — 1°,84 C.

Endlich hat Muncke **) die Ausdehnung eines künstlichen von L Gmelin bereiteten Meerwassers untersucht, und zwar nicht blofs in der Nähe von 0°, sondern von da bis 100°. Die von ihm durch Beobachtung, mittelst thermometerartiger Apparate, gefundenen Werthe der wahren Ausdehnung des Meerwassers sind folgende:

Temperatur.	Volume.	Temperatur.	Volume.	Temperatur.	Volume.
0° C.	1,0000000	35° C.	1,0075813	70° C.	0,0241070
5	1,0004355	40	1,0094394	75	1,0270070
10	1,0010214	45	1,0114234	80	1,0301039
15	1,0019082	50	1,0136005	85	1,0335256
20	1,0030627	55	1,0160101	90	1,0368355
25	1,0044181	60	1,0185412	95	1,0404401
30	1,0059243	65	1,0212930	100	1,0442098

Diese Resultate führen ihn zu der Gleichung:

$$V = 1 + 0{,}00005769938t + 0{,}00000509638 66t^2 - 0{,}000000018733 04t^3 + 0{,}000000000617807t^4$$

nach welcher das Maximum der Dichte bei — 5°,25 C. liegen würde.

Die Angaben über die Temperatur dieses Maximums sind demnach nicht unbedeutend verschieden; doch stimmen die vier letztgenannten Physiker darin überein, dass das Meerwasser oberhalb 0° kein Maximum der Dichte besitzt. Zweifelhaft könnte nur noch seyn, wo es genau unter Null liege, und ob nicht überhaupt das beobachtete Maximum eine Folge von bereits ausgeschiedenem Salze sey, was indess nach Despretz's Versuchen nicht wahrscheinlich ist.

Zum Behufe von Berichtigung der Bestimmungen, die in gewöhnlichen Temperaturen über das specifische Gewicht des Meerwassers gemacht sind, hat Lenz die folgende Tafel gegeben ***):

*) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 62. — Ann. de chim. et de phys. T. LXX, p. 49.
**) Mem. présent. à l'acad. de St. Petersb. par div. Sav. T. I, p. 310.
***) Pogg. Ann. Bd. XX, S. 118.

Digitized by Google

Meerwasser,
das specifische Gewicht bei 0° gleich Eins gesetzt.

R.°	Specif. Gew.	R.°	Specif. Gew.	R.°	Specif. Gew.	R.°	Specif. Gew.	R.°	Specif. Gew.
0°	1,000000	5°	0,998959	10°	0,997796	15°	0,996369	20°	0,994538
1	0,999795	6	0,998741	11	0,997536	16	0,996042	21	0,994110
2	0,999589	7	0,998516	12	0,997265	17	0,995693	22	0,993660
3	0,999382	8	0,998285	13	0,996980	18	0,995328	23	0,993186
4	0,999173	9	0,998045	14	0,996682	19	0,994943	24	0,992686

Die Tafel beruht von 6° R. an auf eigenen hydrostatischen Abwägungen, unterhalb dieser Temperatur auf denen von Erman. Sie ist gültig, das bei 0° gleich Eins gesetzte specifische Gewicht des Meerwassers mag 1,02 oder 1,03 betragen, da Veränderungen des Salzgehalts innerhalb dieser Gränzen keinen erheblichen Einfluss auf die Aenderung des Volums oder des specifischen Gewichts ausüben.

Was das Maximum der Dichte bei anderen Salzlösungen betrifft, so verdanken wir auch darüber Despretz eine Reihe schätzbarer Bestimmungen, die übersichtlich in folgender Tafel zusammengestellt sind. Auch sie wurden durch Anwendung thermometerartiger Apparate erhalten, und die beobachteten Volume wegen der Ausdehnung des Glases berichtigt. Die Salze wurden wasserfrei angewandt bis auf das schwefelsaure Kupferoxyd, dessen Krystallwasser jedoch dem Auflösungswasser hinzugerechnet ward *).

Lösungen.	Bestandtheile: Wasser (Gewichtstheile)	Bestandtheile: aufgelöste Substanz (Gewichtstheile)	Dichtigkeit bei etwa 6°,3 C.	Temperatur des Maxim. der Dichtigkeit.	Gefrierpunkt beim Erschüttern.
Chlornatrium	997,45	12,346	1,009	+ 1°,19 C.	— 1°,21 C.**
»	997,45	24,692	1,018	— 1 ,69	— 2 ,24
»	997,45	37,039	1,0269	— 4 ,75	— 2 ,77
»	997,45	74,078		—16 ,0	— 4 ,3
Schwefels. Kali	997,45	6,173	1,0051	+ 2 ,92	— 0 ,15
» »	997,45	12,346	1,0102	+ 1 ,91	— 0 ,27
» »	997,45	24,692	1,0201	— 0 ,11	— 0 ,55
» »	997,45	37,039	1,0298	— 2 ,28	— 2 ,09
» »	997,45	74,048	1,0579	— 8 ,37	— 4 ,08
Schwefels. Natron	997,45	6,173	1,0059	+ 2 ,52	— 0 ,17
» »	997,45	12,346	1,00116	+ 1 ,15	— 0 ,36
» »	997,45	24,692	1,0225	— 1 ,51	— 0 ,68
» »	997,45	37,039	1,0339	— 4 ,33	— 2 ,30
» »	997,45	74,078	1,0657	—12 ,26	— 2 ,39
Chlorcalcium	997,45	6,173	1,0052	+ 3 ,24	— 0 ,22
»	997,45	12,346	1,0103	+ 2 ,05	— 0 ,53
»	997,45	24,692	1,0204	+ 0 ,06	— 1 ,03
»	997,45	37,039	1,0314	— 2 ,43	— 3 ,92

*) Die Punkte des Maximums der Dichte sind das Mittel aus mehren Beobachtungsreihen über das Volum der Lösungen bei verschiedener Temperatur und aus dieser durch graphische Construction hergeleitet; bei schärferer Berechnung dieser Reihen würden sich wahrscheinlich etwas andere Resultate ergeben.

**) Bei den drei ersten Kochsalzlösungen stieg die Temperatur sogleich nach dem Gefrieren respective auf — 0°,71, — 1°,41 und 2°,12 C.

Digitized by Google

Lösungen.	Bestandtheile: Wasser (Gewichtstheile.)	Bestandtheile: aufgelöste Substanz (Gewichtstheile.)	Dichtigkeit bei etwa 6°,3 C.	Temperatur des Maxim. der Dichtigkeit.	Gefrierpunkt beim Erschüttern.
Chlorcalcium . .	997,45	74,078	1,0601	− 10°,43 C.	− 5°,28 C.
Kohlens. Kali . .	997,45	37,039	1,0328	− 3 ,95	− 3 ,21
» »	997,45	74,078	1,0640	− 12 ,41	− 2 ,25
Kohlens. Natron	997,45	37,039	1,0387	− 7 ,01	− 2 ,85
» »	997,45	74,078	1,0746	− 17 ,30	− 2 ,20
Schwefels. Kupfer	997,45	57,996		− 0 ,62	− 1 ,32
Kalihydrat . . .	997,45	37,039	1,0319	− 5 ,64	− 2 ,10
»	997,45	74,078	1,0619	− 15 ,95	− 4 ,33
Alkohol	997,45	37,039		+ 2 ,23	− 2 ,83
»	997,45	74,078		+ 2 ,30	− 2 ,83
Schwefelsäure .	997,45	6,173	1,0043	+ 2 ,18	− 0 ,21
»	997,45	12,346	1,0084	+ 0 ,60	− 0 ,44
»	997,45	24,692	1,0165	− 1 ,92	− 1 ,09
»	997,45	37,039	1,0241	− 5 ,02	− 1 ,34
»	997,45	74,078	1,0464	− 13 ,72	− 2 ,75

Aus diesen Resultaten folgert Despretz: 1) Alle Salzlösungen haben ein Maximum der Dichte; 2) dasselbe senkt sich schneller als der Gefrierpunkt; 3) die Senkung des Gefrierpunkts unter 0°, und die des Maximums der Dichte unter + 4° C. (dem Punkt des Maximums der Dichte des reinen Wassers) sind nahezu der Menge des im Wasser aufgelösten Stoffs proportional. Auch machte er darauf aufmerksam, dass die Senkung des Gefrierpunkts zu der des Maximums nach der Natur des Salzes in sehr verschiedenem Verhältnisse steht.

An zweckmäfsigen Bestimmungen über den vollständigen Gang der Ausdehnung von Salzlösungen in höherern Temperaturen ist noch Mangel. Despretz Versuche erstrecken sich nur auf niedere Temperaturen. Aeltere Versuche von De Luc über den Gang einiger mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllter Thermometer sind unbrauchbar, nicht nur an sich (theils wegen vernachlässigter Kalibrirung der Röhren, theils wegen Unkenntniss der Ausdehnung des angewandten Glases), sondern auch, weil sie nur die relative Ausdehnung angeben, d. h. den S. 606 erwähnten Quotienten

$$\frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0}$$

neben welchem man eine Angabe über $V_{100} - V_0$ haben müsste, um die scheinbaren Volume V_t und demnächst die wahren Volume daraus ableiten zu können. Einige Angaben von G. G. Schmidt erstrecken sich nicht bis auf den Gefrierpunkt, oder geben den Wassergehalt der untersuchten Flüssigkeit (Schwefelsäure, Salpetersäure) nicht an, weshalb sie auch, gleich einigen anderen Bestimmungen, heut zu Tage keinen Werth haben.

Am meisten Anspruch auf Genauigkeit machen die Bestimmungen von Muncke über die Ausdehnung der Ammoniakflüssigkeit und der drei gewöhnlichsten Säuren. Wir lassen sie hier folgen, und bemerken nur noch, dass sie sämmtlich mittelst thermometerartiger Apparate gefunden, und wegen der Ausdehnung des Glases berichtigt wurden *).

*) Für das Weitere verweisen wir auf das Original (*Mém. présentés à l'acad. de St. Petersbourg par divers savans T. 1, p. 249*), wo auch die

Digitized by Google

Wahre Ausdehnung einer Ammoniakflüssigkeit von 0,9465 specif. Gew. bei 12°,5 C.

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 15° C.	0,9961073	0,9960317	+ 20° C.	1,0071401	1,0070976
— 10	0,9972799	0,9973295	25	1,0093737	1,0093584
— 5	0,9986024	0,9986284	30	1,0117342	1,0117921
0	1,0000000	1,0000000	35	1,0142471	1,0143606
+ 5	1,0014727	1,0015003	40	1,0169628	1,0170099
10	1,0031702	1,0031699	45	1,0198310	1,0196704
15	1,0050593	1,0050323			

Die berechneten Werthe sind das Resultat der aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel:

$$V = 1 + 0{,}000285586\,t + 0{,}000002600\,t^2 + 0{,}000000064\,t^3 - 0{,}000000001\,t^4,$$

nach welcher die Ammoniakflüssigkeit kein Maximum der Dichte hat. Ueber 45° konnten die Messungen nicht fortgesetzt werden, da bei diesem Punkt anfing Gas in Blasen zu entweichen.

Wahre Ausdehnung der Salzsäure von 1,1978 specifischem Gewicht bei 12°,5 C.

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 20° C.	0,9884144	0,9879712	+ 15° C.	1,0083768	1,0084082
— 15	0,9909987	0,9911707	20	1,0112816	1,0112141
— 10	0,9940393	0,9942171	25	1,0139942	1,0140325
— 5	0,9970456	0,9971431	30	1,0168302	1,0168594
0	1,0000000	1,0000000	35	1,0196047	1,0196836
+ 5	1,0028624	1,0028198	40	1,0224503	1,0224870
10	1,0055955	1,0056160	45	1,0253598	1,0252442

Die berechneten Werthe entspringen aus der Gleichung:

$$V = 1 + 0{,}0005662370\,t - 0{,}0000008295\,t^2 + 0{,}0000000371\,t^3 - 0{,}0000000005\,t^4,$$

welche für negative Werthe von t kein Maximum der Dichte liefert. Bei 45° C. begann die Säure Gasbläschen zu entwickeln.

Volume bis auf 10, und die Coëfficienten der Gleichungen bis auf 24 und selbst 30 Decimalstellen gegeben sind. Wir haben die ersteren auf 7 und die letzteren meist auf 9 abgekürzt, wiewohl leicht zu erweisen, dass die Zuverlässlichkeit der Messungen lange nicht einmal so weit geht.

Digitized by Google

Wahre Ausdehnung der Salpetersäure von 1,4405 specifischem Gewicht und dem Siedpunkt 135° C.

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 20°C.	0,9804017	0,9776281	+ 50°C.	1,0535165	1,0535636
15	0,9846828	0,9834761	55	1,0592513	1,0593124
10	0,9898162	0,9891272	60	1,0652731	1,0651691
5	0,9951420	0,9946225	65	1,0711069	1,0711331
0	1,0000000	1,0000000	70	1,0771107	1,0772010
+ 5	1,0053458	1,0052950	75	1,0831656	1,0833664
10	1,0105469	1,0105396	80	1,0897324	1,0896196
15	1,0156678	1,0157630	85	1,0960075	1,0959484
20	1,0210015	1,0209915	90	1,1023988	1,1023373
25	1,0262703	1,0262484	95	1,1088682	1,1087679
30	1,0316474	1,0315538	100	1,1148853	1,1152790
35	1,0368193	1,0369252	105	1,1218660	1,1216662
40	1,0424056	1,0423769	110	1,1286437	1,1280822
45	1,0479512	1,0479202	115	1,1354794	1,1344367

Die berechneten Werthe erfolgen aus der Gleichung:

$$V = 1 + 0{,}001066129\,t - 0{,}000001646\,t^2 + 0{,}000000045\,t^3 - 0{,}0000000002\,t^4,$$

welche kein Maximum der Dichte liefert.

Wahre Ausdehnung der Schwefelsäure von 1,836 specifischem Gewicht bei 12°,5 C.

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 30°C.	0,9818625	0,9883576	+110°C.	1,0638236	1,0661176
— 20	0,9884863	0,9910441	120	1,0691885	1,0749304
— 10	0,9941196	0,9950614	130	1,0751057	1,0855295
0	1,0000000	1,0000000	140	1,0805540	1,0984574
+ 10	1,0056740	1,0055186	150	1,0872714	1,1143244
20	1,0112811	1,0113439	160	1,0939740	1,1338088
30	1,0172634	1,0172705	170	1,1001882	1,1576571
60	1,0231948	1,0228444	180	1,1065592	1,1866834
50	1,0290213	1,0289460	190	1,1128822	1,2217702
60	1,0346529	1,0346240	200	1,1192886	1,2638675
70	1,0401975	1,0402615	210	1,1259128	1,3145216
80	1,0460088	1,0459932	220	1,1322464	1,3732350
90	1,0529977	1,0520215	230	1,1388577	1,4427456
100	1,0578495	1,0586168			

Der (bei höheren Graden etwas stark von der Beobachtung abweichenden) Rechnung liegt die aus den Beobachtungen von 30° bis + 100° C. abgeleitete Formel:

$$V = 1 + 0{,}0005279835\,t + 0{,}0000028718\,t^2 - 0{,}000000051224\,t^3 + 0{,}000000000283244\,t^4$$

zum Grunde. Besser vorgestellt werden die Beobachtungen durch die aus allen Beobachtungen abgeleiteten Formel:

$$V = 1 + 0{,}000551615581\,t + 0{,}000000083851988\,t^2 - 0{,}000000008171231\,t^3 + 0{,}000000000252167\,t^4.$$

Digitized by Google

aber diese giebt das Maximum der Dichte bei — 103° C., während erstere es auf — 39°,2 C. setzt.

Ausdehnung des Alkohols. Von dieser gilt im Allgemeinen dasselbe, was über die Ausdehnung der Salzlösungen bemerkt worden; nur hat sie ein specielles Interesse wegen ihres Einflusses auf Alkoholometrie und Thermometrie, weshalb man sie auch mehrfach zu bestimmen gesucht hat. Im Allgemeinen ist die Ausdehnung des Alkohols desto stärker für gleiche Temperaturanwüchse, je wasserfreier er ist; je mehr Wasser er enthält, desto mehr nähert sich seine Ausdehnbarkeit der des Wassers. Bis jetzt ist es indess noch nicht geglückt (nicht einmal versucht), aus der Ausdehnung des Wassers und des wasserfreien Alkohols die des Weingeistes oder wasserhaltigen Alkohols für verschiedenen Wassergehalt herzuleiten.

Für Alkohol, der bei 60° F. das specif. Gew. 0,825 (gegen das von Wasser bei 60° F.) besitzt, und dessen Mischungen mit Wasser, bis zu gleichen Gewichtstheilen, geht die Ausdehnung, von 30° bis 100° F., schon aus der unter dem Artikel Alkoholometrie S. 218 gegebenen Tafel von Gilpin hervor.

Für die Ausdehnung eines Alkohols, dessen spec. Gew. = 0,8062, bei 0° C., gegen das von Wasser bei 3°,78 C. = 1 war, hat neuerlich Muncke *), mittelst eines thermometerartigen Apparats, folgende Werthe gefunden:

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 15° C.	1,0147641	1,0147368	+ 14° C.	0,9901769	0,9899009
— 10	1,0169536	1,0168808	16	0,9950040	0,9949189
— 5	1,0191605	1,0190674	18	1,0000000	1,0000000
0	1,0213837	1,0212752	20	1,0010182	1,0010719
+ 1	1,0236224	1,0233893	22	1,0020424	1,0021021
2	1,0270074	1,0267491	25	1,0030726	1,0031575
3	1,0327134	1,0322457	30	1,0041086	1,0042463
4	1,0384872	1,0379702	35	1,0051504	1,0053185
5	1,0443143	1,0436746	40	1,0061977	1,0063071
6	1,0501804	1,0496608	45	1,0072505	1,0073585
7	1,0560710	1,0557882	50	1,0083087	1,0084166
8	1,0619717	1,0619054	55	1,0093722	1,0094823
9	1,0678681	1,0682757	60	1,0104407	1,0105547
10	1,0737456	1,0746065	65	1,0115143	1,0116215
11	1,0796899	1,0811729	70	1,0125929	1,0126885
12	0,9855331	0,9851728			

Die berechneten Volume sind das Resultat der aus den Beobachtungen abgeleiteten Formel:

$$V = 1 + 0{,}00101511148848\,t + 0{,}00000308840829\,t^2 - 0{,}00000001924585 68\,t^3,$$

deren Differentialquotient für die Temperatur des Maximums der Dichte den Werth $t = -89°{,}5$ C. giebt. Die gröfste Dichte selbst wäre darnach = 0,9476858934.

*) Mém. présent. à l'acad. de St. Petersbourg par div. Savans. T. II, p. 483. (*Ann. de chim. et de phys. T. LXIV*, p. 5.)

Digitized by Google

Wahre Ausdehnung des Aethers, von 0,733 spec. Gewicht bei 12°,5 C., nach Muncke *).

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 21° C.	0,9696422	0,9717063	+ 15° C.	1,0226365	1,0227249
15	0,9777004	0,9787098	20	1,0303103	1,0303566
10	0,9868953	0,9859380	25	1,0380698	1,0381303
5	0,9921214	0,9925653	30	1,0466743	1,0462076
0	1,0000000	1,0000000	35	1,0550428	1,0548122
+ 5	1,0077835	1,0075527	40	1,0635235	1,0642300
10	1,0150591	1,0151360			

Die berechneten Werthe beruhen auf der Formel:

$$V = 1 + 0{,}001502684477\,t + 0{,}000002255214\,t^2 - 0{,}00000015783\,t^3 + 0{,}00000000041466\,t^4,$$

welche das Maximum der Dichte auf — 36° C. setzt.

Wahre Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs, nach Muncke.

Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.	Temperatur.	Volume beobachtet.	Volume berechnet.
— 20° C.	0,9781262	0,9781625	+ 5° C.	1,0056864	1,0056715
19	0,9791709	0,9792227	6	1,0068631	1,0068161
18	0,9802767	0,9802862	10	1,0115198	1,0114296
17	0,9813419	0,9813530	15	1,0172496	1,0172753
16	0,9824885	9,9824230	16	1,0184189	1,0184551
15	0,9835334	0,9834964	20	1,0232350	1,0232095
14	0,9846395	0,9845732	25	1,0291796	1,0292331
13	0,9856792	0,9856532	26	1,0304410	1,0304486
12	0,9867296	0,9867366	30	1,0353473	1,0353470
11	0,9877441	0,9878233	35	1,0415167	1,0415521
10	0,9888381	0,9889134	40	1,0478530	1,0478493
8	0,9910145	0,9910362	45	1,0541256	1,0542395
6	0,9933117	0,9933073	50	1,0606108	1,0607236
5	0,9944583	0,9944143	55	1,0672959	1,0673026
4	0,9955121	0,9955246	60	1,0740856	1,0739773
2	0,9977009	0,9977555	65	1,0809663	1,0807487
0	1,0000000	1,0000000			

Die berechneten Werthe gründen sich auf die Formel:

$$V = 1 + 0{,}001125690\,t + 0{,}000001715049\,t^2 + 0{,}00000000121\,t^3.$$

Ueber die drei letzten Flüssigkeiten und das Wasser besitzen wir auch eine Untersuchung von Gay-Lussac, die wegen der anerkannten Genauigkeit ihres Urhebers sehr schätzbar ist. Wir geben die Resultate ganz in der Form, wie er sie bekannt gemacht **). Es sind nicht sowohl die Ausdehnungen als vielmehr die Zusammenziehungen gemessen, und zwar von den respectiven Siedpunkten an, weshalb die Temperaturen von

*) Mém. présent. à l'acad. de St. Petersb. T. I, p. 339; T. II, p. 483. — Aus dieser und der vorhergenannten Quelle sind auch die übrigen Angaben von Muncke entnommen:

**) Ann. de chim. et de phys. T. II, p. 130.

Digitized by Google

diesen Punkten heruuterzählt und die Volumina bei letzteren = 1000 gesetzt werden.

Siedpunkte.		Specifisches Gewicht.					
Wasser . .	100°,00 C.	0,96064	bei	100° C.	1,000	bei	3°,89 C.
Alkohol . .	78 ,41	0,73869	»	78 ,41	0,79235	»	17 ,88
Schwefel-kohlenstoff .	46 ,60	1,22116	»	46 ,60	1,2693	»	15 ,11
Aether . . .	35 ,66	0,69739	»	35 ,66	0,71192	»	24 ,77

Scheinbare Zusammenziehung in Glas von den Siedpunkten an.

Wasser		Alkohol		Schwefel-kohlenstoff		Aether	
Temp.	Contract.	Temp.	Contract.	Temp.	Contract.	Temp.	Contract.
0°,0C.	0,00	0°,0 C.	0,00	0°,0C.	0,00	0°,0C.	0,00
3 ,6	2,44	4 ,4	4,90	1 ,3	1 59	1 ,3	2,08
8 ,0	5,40	5 ,5	6,08	3 ,6	4,38	2 ,6	4,04
9 ,2	6,13	6 ,7	7,59	5 ,0	6,14	4 ,4	7,18
14 ,3	10,13	11 ,6	13,25	7 ,9	9,67	6 ,1	9,88
21 ,0	13,68	15 ,2	17,82	10 ,1	12,12	7 ,7	12,46
26 ,6	17,00	19 ,8	23,13	12 ,4	14,93	9 ,1	14,74
33 ,1	20,53	23 ,6	27,52	15 ,0	17,98	10 ,7	17,33
39 ,9	24,06	26 ,8	31,15	17 ,8	21,20	12 ,2	19,76
46 ,2	26,95	31 ,8	36,79	20 ,4	24,27	14 ,0	22,65
51 ,4	29,14	34 ,8	40,05	22 ,9	27,10	16 ,9	27,06
56 ,4	31,16	40 ,8	46,57	25 ,0	29,65	20 ,3	32,27
61 ,5	32,94	47 ,9	53,81	27 ,3	31,98	21 ,1	33,46
67 ,4	34,76	51 ,9	57,92	29 ,8	34,84	25 ,9	40,37
72 ,2	36,07	56 ,7	62,74	31 ,1	36,27	28 ,8	44,69
76 ,1	36,94	61 ,2	67,15	33 ,3	38,68	30 ,3	45,47
78 ,7	37,45	62 ,9	68,88	35 ,7	41,20	31 ,0	47,81
80 ,2	37,74	63 ,5	69,33	37 ,4	43,01	31 ,1	47,88
80 ,4	37,80	65 ,5	71,16	38 ,1	43,68	34 ,0	50,72
84 ,5	38,25	67 ,3	72,97	41 ,0	46,85	37 ,3	55,25
86 ,0	38,52	70 ,7	76,10	42 ,3	48,11	39 ,9	58,54
		72 ,5	77,85	44 ,7	50,68	40 ,5	59,56
		73 ,8	79,03	47 ,7	53,94	48 ,2	69,67
				50 ,0	56,28	51 ,6	74,04
				51 ,1	57,39	53 ,1	75,87
				61 ,7	67,83	54 ,3	77,45
				63 ,5	69,43	54 ,7	77,90
				64 ,3	70,45	55 ,4	78,84

Diese Tafel kann dazu dienen, den Gang von Thermometern, die mit den genannten vier Flüssigkeiten gefüllt sind, zu vergleichen. Die nachstehende Tafel ist durch Rechnung daraus abgeleitet.

Digitized by Google

Wahre Zusammenziehung, von den respectiven Siedpunkten an.

Temperatur.	Wasser		Alkohol		Schwefelkohlenstoff		Aether	
	beobacht.	berechnet.	beobacht.	berechnet.	beobacht.	berechnet.	beobacht.	berechnet.
0° C.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	3,34	3,35	5,55	5,56	6,14	6,07	8,15	8,16
10	6,61	6,65	11,43	11,24	12,01	12,08	16,17	16,01
15	10,50	9,89	17,51	17,00	17,98	17,99	24,16	23,60
20	13,15	13,02	24,34	23,41	23,80	23,80	31,83	30,92
25	16,06	16,06	29,15	28,60	29,65	29,50	39,14	38,08
30	18,85	18,95	34,74	34,37	35,06	35,05	46,42	45,04
35	21,52	21,67	40,28	40,05	40,48	40,43	52,06	51,86
40	24,10	24,20	45,68	45,66	45,77	45,67	58,77	58,57
45	26,50	26,52	50,85	51,11	51,08	50,70	65,48	65,20
50	28,56	28,61	56,02	56,37	56,28	55,52	72,01	71,79
55	30,60	30,43	61,01	61,43	61,14	60,12	78,38	78,36
60	32,42	31,96	65,96	66,23	66,21	64,48		
65	34,02	33,19	70,74	70,75				
70	35,47	34,09	75,48	74,93				
75	36,70	34,65	80,11	78,75				

Aus dieser Untersuchung geht unter andern hervor, was Muncke's Resultate bestätigen, dass Alkohol und Schwefelkohlenstoff eine beinahe gleiche Ausdehnbarkeit besitzen.

Endlich geben wir hier noch die Messungen von Muncke über rectificirtes Steinöl (specif. Gew. = 0,78125 bei 12°,5 C.) und Mandelöl.

Wahre Ausdehnung des Steinöls und Mandelöls.

Temperatur.	Steinöl		Mandelöl	
	beobachtet.	berechnet.	beobachtet.	berechnet.
0°C.	1,0000000	1,0000000	1,0000000	1,0000000
5	1,0049867	1,0049926	1,0038368	1,0038309
10	1,0099999	1,0100728	1,0075912	1,0074794
15	1,0152258	1,0152250	1,0112978	1,0112472
20	1,0205145	1,0204365	1,0149168	1,0150358
25	1,0257285	1,0256473	1,0188061	1,0188463
30	1,0311123	1,0310006	1,0227388	1,0226799
35	1,0363175	1,0363423	1,0264866	1,0265371
40	1,0416586	1,0417216	1,0303210	1,0304186
45	1,0470849	1,0471401	1,0343019	1,0343149
50	1,0524867	1,0526528	1,0383063	1,0382549
55	1,0581901	1,0581173	1,0423117	1,0422098
60	1,0637544	1,0636942	1,0462057	1,0461884
65	1,0692632	1,0693473	1,0503374	1,0501942
70	1,0751600	1,0750929	1,0543125	1,0542142
75	1,0810406	1,0809505	1,0582537	1,0582592
80	1,0869941	1,0869425	1,0623202	1,0623369
85	1,0929130	1,0930940	1,0662725	1,0664066
90	1,0994586	1,0994335	1,0704031	1,0705054
95	1,1060059	1,1059919	1,0745915	1,0746182
100			1,0787005	1,0787425
105			1,0829626	1,0828659
110			1,0870414	1,0870154
115			1,0911303	1,0911579
120			1,0952836	1,0953002

Digitized by Google

Für das Steinöl ergab sich die Gleichung:

$$V = 1 + 0{,}000988588\,t + 0{,}00000212046\,t^2 - 0{,}00000002676399\,t^3 + 0{,}0000000001950677\,t^4,$$

nach welcher bei — 71°,5 C. ein Maximum der Dichte eintreten würde; und für das Mandelöl:

$$V = 1 + 0{,}0007445475\,t + 0{,}0000003134379\,t^2 + 0{,}000000002750899\,t^3 - 0{,}000000000015975079\,t^4,$$

nach welcher kein Dichtigkeits-Maximum vorhanden.

Unter sonstigen Bestimmungen der Ausdehnbarkeit von Flüssigkeiten verdienen noch die von H. Erman über das Rose'sche Metall und den Phosphor genannt zu werden *), die beide durch hydrostatische Abwägung der Körper in Olivenöl, mit Zugrundlegung der Deluc'schen Angabe der Ausdehnung dieses Oels, erlangt wurden.

Das Rose'sche Metall, eine bei 75° R. schmelzende Legierung von 2 Thl. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei, zeigt die Merkwürdigkeit, dass sein Volum von 0° bis 35° R., sowie von 70° bis 160° R. (so weit die Untersuchung ging) nahezu proportional mit der Temperatur wächst, dagegen zwischen 35° und 70° R., bei welchen beiden Temperaturen es fast gleich ist, einen ganz abweichenden Gang befolgt, in dem es bei etwa 56° R. ein Minimum erreicht. Näher wird dies aus folgender Tafel erhellen:

Wahre Volume des Rose'schen Metalls.

Temp.	Volume.	Temp.	Volume.	Temp.	Volume.	Temp.	Volume.
0°R.	1,00000	40°R.	1,00679	75°R.	1,00862	115°R.	1,02529
5	1,00088	45	1,00129	80	1,01792	120	1,02599
10	1,00192	50	0,99480	85	1,01842	125	1,02695
15	1,00326	55	0,99291	90	1,01993	130	1,02784
20	1,00443	56	0,99133	95	1,02105	135	1,02916
25	1,00681	60	0,99389	100	1,02217	140	1,03072
30	1,00803	65	0,99479	105	1,02289	150	1,03277
35	1,00830	70	1,00005	110	1,02395	160	1,03495

Der Phosphor besitzt sowohl im starren als im flüssigen Zustande eine gleichförmige Ausdehnung, aber sie ist im letzteren stärker als im ersteren, und beim Uebergang aus jenem in diesen wächst das Volum plötzlich.

Für das wahre Volum des starren Phosphors von 0° bis 30° R. gilt die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00047485\,t$$

Für das des flüssigen von 30° bis 70° R.:

$$V' = 1{,}045733 + 0{,}00090816\,(t - 30)$$

Bei 30° R. sind demnach die Volume des starren und des flüssigen Phosphors respective: 1,0142455 und 1,045733, das bei 0° gleich Eins.

Die stärkste Ausdehnbarkeit scheinen die durch hohen Druck aus verschiedenen Gasen darstellbaren Flüssigkeiten zu besitzen, vielleicht in Folge der mit Temperaturzunahme so aufserordentlich anwachsenden Spannkraft ihrer Dämpfe. Wenn man den Angaben von Thilorier trauen darf **), so besitzt die flüssige Kohlensäure sogar eine

*) Pogg. Ann. Bd. IX, S. 557.
**) Pogg. Ann. Bd. 36, S. 142.

Digitized by Google

stärkere Ausdehnbarkeit als die gasige, indem sie ihr Volum von 0° bis + 30° C. in dem Verhältniss 20 : 29 vergrößert. An genaueren Angaben darüber fehlt es noch.

3. Ausdehnung der starren Körper.

Auch die Ausdehnung der starren Körper befolgt, verglichen mit der der Gase, d. h. mit der Temperatur, im Allgemeinen keinen gleichförmigen, sondern einen mit letzterer zunehmend wachsenden Gang; allein die Zunahme des Verhältnisses der Volume zu den Temperaturen ist bei den meisten, namentlich bei denen, die einen hohen Schmelzpunkt haben, sehr gering, so dass man es für ganz bedeutende Temperatur-Intervalle, z. B. für das von 0° bis 100° C., in der Mehrzahl der Fälle ohne Schaden als constant ansehen kann.

Bei den starren Körpern lässt sich die Ausdehnung unter zweierlei Gesichtspunkten auffassen und messen, nämlich in Bezug entweder auf Vergrößerung des Volums oder auf Verlängerung einer Dimension. Die erstere Ausdehnung heißt die körperliche oder kubische, die letztere: die lineare.

Die meisten der starren Körper dehnen sich nach allen Richtungen gleich stark aus. Bei allen diesen steht die körperliche Ausdehnung zu der linearen in einer sehr einfachen Beziehung. Bezeichnet man nämlich sowohl das Volum, als die Länge einer Dimension des Körpers bei 0° mit 1, ferner für eine höhere Temperatur den Volumanwuchs mit v und den Längen- anwuchs mit l, so ist:

$$1 + v = (1 + l)^3 = 1\ 3l + 3l^2 + l^3,$$

oder, wenn l, wie es bei geringen Temperatur-Differenzen meist der Fall, sehr klein ist, so dass man die höheren Potenzen vernachlässigen kann:

$$1 + v = 1 + 3l \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

Der Anwuchs des Volums ist also das Dreifache des Längenanwuchses. Hiedurch wird es nun leicht, die eine Ausdehnung aus der andern abzuleiten, und es ist insofern gleichgültig, welche derselben man unmittelbar misst.

Die directe Messung der körperlichen oder vollständigen Ausdehnung macht sich indess nothwendig bei denjenigen Substanzen, die man nicht in grofser Masse haben kann. Am einfachsten wird sie folgendermafsen ausgeführt. Man nimmt eine bestimmte Gewichtsmenge von dem zu messenden Körper, bringt sie in eine unten zugeschmolzene Glasröhre, zieht diese oben zu einer kapillaren Spitze, füllt den Zwischenraum mit Quecksilber, setzt dann den Apparat (am besten in horizontaler Lage, und mit der Spitze in Quecksilber getaucht) verschiedenen Temperaturen aus, und bestimmt durch Wägung, wie viel Quecksilber jedesmal zum Füllen erforderlich war.

Ist nun, bei 0° C., V das Volum des Glasgefäfses und $n\,V$ das des darin eingeschlossenen starren Körpers, so ist das Volum des füllenden Quecksilbers $= V - n\,V$. Das ist auch der Ausdruck für sein Gewicht, wenn man sein spec. Gew., mit dem man eben genannte Volumen-Differenz zu multipliciren hat, bei 0° $= 1$ setzt. Bei anderen Temperaturen t und t' wird das Glasvolum V zu $V(1 + \delta_t)$ und $V(1 + \delta_{t'})$, das Volum $n\,V$ des starren Körpers zu $n\,V(1 + \varepsilon_t)$ und $n\,V(1 + \varepsilon_{t'})$, und das spec. Gewicht des Quecksilbers zu $\frac{1}{1 + \triangle_t}$ und $\frac{1}{1 + \triangle_{t'}}$ wenn, bei den Temperaturen t und t', $1 + \triangle_t$ und $1 + \triangle_{t'}$ die Volume einer

Digitized by Google

Quecksilbermasse, deren Volum bei 0° gleich Eins. Bezeichnet man also die bei den Temperaturen t, t' den Apparat füllenden Gewichtsmengen des Quecksilbers mit p und p', so hat man für deren Verhältniss den Ausdruck:

$$\frac{p}{p'} = \frac{(1+\delta_t) - n\,(1+\varepsilon_t)}{(1+\delta_{t'}) - n\,(1+\varepsilon_{t'})} \cdot \frac{1+\triangle_t}{1+\triangle_{t'}}$$

Durch diesen Ausdruck (der, wenn man darin $n = o$ setzt, identisch wird mit dem S. 608 gegebenen) findet sich nun die Beziehung zwischen $1+\varepsilon_{t'}$ und $1+\varepsilon_t$, sobald man die wahre Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers kennt *), und überdies die Temperaturen mit einem Luftthermometer gemessen hat. Diese Methode haben Dulong und Petit angewandt **), und dadurch folgende Resultate erhalten:

Temperatur.	Wahre kubische Ausdehnung für 100 Centigrade			Wahre Längen-Ausdehnung für 100 Centigrade		
	Eisen.	Kupfer.	Platin.	Eisen.	Kupfer.	Platin.
von 0° bis 100°	1/282	1/194	1/377	1/846	1/582	1/1131
» 100° » 300°	1/227	1/177	1/365	1/681	1/531	1/1089

Die zweite Hälfte der Tafel ist mittelst der Gleichung (A) aus der ersten abgeleitet. Aus beiden ersieht man, dass die Ausdehnbarkeit der genannten drei Metalle mit der Temperatur zunimmt. Welchen Fehler man begehen würde, wenn man einen Stab von diesen Metallen zum Messen hoher Temperaturen anwenden und dabei die Verlängerungen desselben den Anwüchsen der Temperatur proportional setzen wollte, zeigt folgende Tafel:

Wahre Temperatur.	Temperatur, die angezeigt würde von:		
	Eisen.	Kupfer.	Platin.
100° C.	100°	100°	100°
300° C.	372°,6	328°,8	311°,6

Die lineare Ausdehnung starrer Körper ist viel häufiger als die kubische ein Gegenstand der Messung gewesen, zum Theil wohl deshalb, weil es bei vielen Problemen alleinig auf sie ankommt. Die dabei angewandten Methoden bestehen gewöhnlich in der mikrometrischen Messung der Verlängerung, welche Stäbe von verschiedenen Substanzen und einer bei 0° bestimmten Länge in höherer Temperatur erfahren. Das Princip dieser Messungen ist also sehr einfach, aber die Vorsichtsmafsregeln, welche erfordert werden, um den Stäben eine gleichförmige und wohl bestimmte Temperatur zu geben, die Krümmung derselben zu verhindern, ihre Verlängerung scharf zu messen, die Maafsstäbe bei unveränderlicher Länge zu erhalten u. s. w., kurz um den Messungen den höchsten Grad von Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu verleihen, sind so mi-

*) Wie diese zu finden, ist bereits vorhin gezeigt.

**) Ann. de chim. et de phys. T. VII, p. 145.

Digitized by Google

nutiös und zahlreich, dass wir sie hier nicht in Detail auseinander setzen können, eben so wenig wie die Methode, mittelst Pendelschwingungen die Ausdehnung starrer Körper zu bestimmen. Wir begnügen uns daher, in nachfolgender Tafel die Hauptresultate der bisherigen Messungen zusammenzustellen *).

Wahre Längenausdehnung starrer Körper.

Länge bei 0° C. = 1,00000000.

Substanzen.	Verlängerung von 0° bis 100° C.		Beobachter.
Antimon	0,00108330	1/925	Smeaton.
Blei	0,00288200	1/345	Ellicot.
»	0,00286667	1/348	Smeaton.
»	0,00287300	1/348	Herbert.
»	0,00308600	1/324	Berthoud.
»	0,00271900	1/367	Morveau.
»	0,00284836	1/351	Lavoisier.
»	0,00290200	1/344	Horner.
Bronze	0,00181667	1/550	Smeaton.
Eis	0,00245120	1/407	Heinrich.
Eisen	0,00114600	1/872	Ellicot.
»	0,00117200	1/853	Herbert.
»	0,00119200	1/838	Berthoud.
»	0,00110000	1/909	Morveau.
Schmiedeisen	0,00122045	1/819	Lavoisier.
»	0,00125833	1/794	Smeaton.
»	0,00115600	1/865	Borda.
»	0,00115600	1/865	Tralles.
»	0,00114560	1/872	Schwerd.
»	0,00111155	1/899	Augustin.
»	0,00111545	1/896	»
»	0,00112330	1/890	»
»	0,00114550	1/872	»
»	0,00144600	1/691	Hällström.
»	0,00118203	1/846	Dulong.
»	0,00116800	1/856	Horner.
» schwach gehämmert	0,00122045	1/819	Destigny.
Gusseisen	0,00110940	1/901	Roy.
Eisendraht	0,00114010	1/877	Troughton.
Glas (engl. Flint)	0,00081166	1/1248	Lavoisier.
» (franz. Flint)	0,00087199	1/1147	»
» weifses	0,00083333	1/1200	Smeaton.
»	0,00094400	1/1059	Herbert.
»	0,00099100	1/1009	Berthoud.
»	0,00086100	1/1161	Dulong.
Glasröhre	0,00077615	1/1288	Roy.

*) Entlehnt aus Baumgartner's Naturlehre (Supplementband) mit einigen Berichtigungen.

Digitized by Google

Substanzen.	Verlängerung von 0° bis 100° C.		Beobachter.
Glasröhre, von St. Gobain	0,00089089	$^1/_{1122}$	Lavoisier
» gemeine (bleifrei)	0,00087572	$^1/_{1142}$	»
» andere	0,00089760	$^1/_{1114}$	»
» »	0,00091751	$^1/_{090}$	»
» dünne	0,00092100	$^1/_{1085}$	Horner.
» an 0‴,2 Glasdicke	0,00091300	$^1/_{1095}$	»
Glasstab	0,00080787	$^1/_{1237}$	Roy.
»	0,00091900	$^1/_{1088}$	Horner.
»	0,00092500	$^1/_{1081}$	»
Gold	0,00140100	$^1/_{713}$	Ellicot.
»	0,00131100	$^1/_{762}$	Berthoud.
»	0,00147500	$^1/_{677}$	Morveau.
» feines (de départ)	0,00146606	$^1/_{682}$	Lavoisier.
» nicht geglüht	0,00155155	$^1/_{645}$	»
» geglüht	0,00151361	$^1/_{660}$	»
Hartloth, 1 Zink, 2 Kupfer	0,00205833	$^1/_{485}$	»
Holz (Tannenholz *)	0,000352		Struve.
	0,00040833		Kater.
Klempnerloth	0,00250533	$^1/_{399}$	Smeaton.
Kohle von Tannenholz	0,0010	$^1/_{1000}$	Heinrich.
» » Eichenholz	0,0012	$^1/_{855}$	»
Kupfer	0,00171000	$^1/_{584}$	Ellicot.
» geschlagenes	0,00170000	$^1/_{588}$	Smeaton.
» »	0,00191880	$^1/_{521}$	Troughton.
» »	0,00179000	$^1/_{558}$	Morveau.
» »	0,00178400	$^1/_{560}$	Borda.
» »	0,00172244	$^1/_{581}$	Lavoisier.
» »	0,00171222	$^1/_{584}$	»
» »	0,00171822	$^1/_{582}$	Dulong.
Kupfer 8, Zinn 1	0,00781700		Smeaton.
Marmor von St. Beat.	0,00041810	$^1/_{2391}$	Destigny.
» » Carrara	0,00084870	$^1/_{1178}$	»
» » Solst	0,00056849	$^1/_{1769}$	»
Messing	0,00182300	$^1/_{548}$	Ellicot.
»	0,00193332	$^1/_{517}$	Smeaton.
» Draht	0,00187821	$^1/_{532}$	Despretz.
»	0,00188500	$^1/_{530}$	Herbert.
» gegossen	0,00187500	$^1/_{533}$	Smeaton.
» »	0,00193400	$^1/_{517}$	Berthoud.
» »	0,00186671	$^1/_{535}$	Lavoisier.
» »	0,00188971	$^1/_{529}$	»
» (engl. Stab-)	0,00189280	$^1/_{528}$	Roy.
» Hamburger	0,00185540	$^1/_{538}$	»
» (Tyroler Tafel-)	0,00190300	$^1/_{525}$	Horner.
Palladium	0,00100000	$^1/_{1000}$	Wollaston.
Phosphor (von 0° bis 30° R.)	0,0047485		Erman.

*) In Richtung der Fasern.

Digitized by Google

Substanzen.	Verlängerung von 0° bis 100° C.		Beobachter.
Platin	0,00085655	1/1167	Borda.
»	0,00099180	1/1008	Troughton.
»	0,00085700	1/1167	Morveau.
»	0,00088417	1/1131	Dulong.
»	0,00090000	1/1111	Wollaston.
Silber	0,00197800	1/505	Ellicot.
»	0,00207000	1/483	Herbert.
»	0,00190500	1/524	Berthoud.
»	0,00198800	1/503	Morveau.
»	0,00208260	1/480	Troughton.
» (Kapellen-)	0,00190974	1/524	Lavoisier.
» » Pariser	0,00190868	1/524	»
Spiegelmetall	0,00193333	1/517	Smeaton.
Stahl, gehärtet	0,00122500	1/816	»
» »	0,00137500	1/727	Berthoud.
» » bei 30° R. angelassen	0,00136900	1/730	Lavoisier.
» » » » » »	0,00138600	1/721	»
» » » 65° » »	0,00123956	1/807	»
» weicher	0,00107500	1/930	Ellicot.
» »	0,00118990	1/840	Troughton.
» »	0,00115000	1/869	Smeaton.
» »	0,00107875	1/927	Lavoisier.
» »	0,00107956	1/925	»
» »	0,00110400	1/905	Berthoud.
» »	0,00114470	1/873	Roy.
Stahlstange	0,00116000	1/862	Lavoisier.
» steyrische	0,00115200	1/868	Horner.
» (Huntsman)	0,00107400	1/931	»
» Fischersche aus Schafhausen	0,00111200	1/899	»
Stein (zum Bau) von St. Pernon	0,00043027	1/2304	Destigny.
» » » » St. Leu	0,00064890	1/1541	»
Töpferzeug, braun englisch	0,00012	1/8333	
» aus Kohle porös gemacht	0,00004	1/25000	
Weichloth, 1 Zinn, 2 Blei	0,00250533	1/399	Smeaton.
Wismuth	0,00139167	1/718	
Zink, gegossen	0,00294167	1/339	Smeaton.
» »	0,00305100	1/328	Morveau.
» »	0,00296800	1/337	Horner.
» durch Hämmern 1/12 verlängert	0,00310833	1/322	Smeaton.
Zinkloth, 1 Zinn, 2 Kupfer	0,00205833	1/486	»
Zinn, gemeines	0,00248330	1/407	»
» feines	0,00228330	1/438	»
» »	0,00232200	1/430	Herbert.
» »	0,00255700	1/391	Berthoud.
» »	0,00216400	1/462	Morveau.
» »	0,00209300	1/477	Horner.
» von Falmouth	0,00217298	1/460	Lavoisier.
» » Malacca	0,00193267	1/516	»

Digitized by Google

Die Abweichungen, die sich hier in den Angaben für eine und dieselbe Substanz vorfinden, haben ihren Grund theils in Beobachtungsfehlern (Fehlern sowohl bei der Längenmessung als bei der Temperaturbestimmung *), theils im Mangel an chemischer Gleichheit der Substanzen, theils endlich in Verschiedenheit der physikalischen Beschaffenheit derselben. Substanzen, wie Stahl, Messing, Glas u. s. w. sind niemals von so identischer Zusammensetzung, dass eine Stange der andern vollkommen gleich wäre. Wo es also auf sehr grofse Genauigkeit ankommt, z. B. bei Pendelbeobachtungen, geodätischen Vermessungen u. s. w., kann man sich nie auf die vorhandenen Angaben verlassen, sondern muss die Ausdehnung bei den angewandten Stäben von Messing, Eisen u. s. w. selbst bestimmen. Ebenso kommt es bei Metallen auf die physikalische Beschaffenheit an, beim Stahl z. B. darauf, welchen Grad Härte derselbe besitzt; bei andern Metallen: ob sie gehämmert, gedreht, gezogen oder blofs gegossen sind. Es scheint fast, dass ein Metall, wenn es durch mechanische Mittel zu einer gröfseren Dichte gebracht worden ist, eine stärkere Ausdehnung zeigt (wenigstens bei der ersten Erwärmung auf 100°) als im gegossenen Zustande. Beim Eisen scheint sogar, nach Pictet's Beobachtungen, ein plötzlicher Temperatur-Wechsel bleibende Veränderungen im Volum zu erzeugen.

Wie schon erwähnt, ist die Ausdehnung der starren Körper, genau genommen, keineswegs gleichförmig. Es sind jedoch bisher wenig Messungen gemacht, um den Gang der Ausdehnung solcher Körper vollständig zu bestimmen. Dulong und Petit's Angaben lehren nur: dass die Ausdehnbarkeit der von ihnen untersuchten Metalle mit der Temperatur zunimmt; nicht aber: nach welchem Gesetz es geschehe. Die einzigen Untersuchungen hierüber sind von Hällström angestellt, und zwar für Eisen und Glas. Durch Messungen, die bei ersterer Substanz von 0° bis 80° C., bei letzterer von + 3° bis 30° C. gingen, findet er die Länge L bei der Temperatur t ausgedrückt durch die Gleichung:

Für das Eisen (Eisendraht von 0″,1 Durchmesser):

$$L = 1 + 0{,}00000994\,t + 0{,}000000024\,t^2 + 0{,}0000000002\,t^3$$

Für das Glas (Röhre von Kaliglas):

$$L = 1 + 0{,}00000196\,t + 0{,}000000105\,t^2$$

Die durch letztere Gleichung ausgedrückte lineare Ausdehnung des Glases fällt bei 60° C. mit der Messung Lavoisier's (derjenigen nämlich einer Glasröhre (von bleifreiem Natronglase) die von 0° bis 100 C. die Verlängerung 0,00087572 ergab) zusammen, giebt aber für Temperaturen darunter, kleinere, und darüber, gröfsere Werthe.

Die Verschiedenheit der Ausdehnung starrer Körper giebt zu vielen alltäglichen Erscheinungen Anlass, kann aber auch aufs Mannigfache zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt werden. So lässt sich die lineare Ausdehnung einer starren Substanz durch die einer andern auf folgende von Borda zuerst angewandte Weise finden. Man nimmt zwei Stäbe von den beiden Substanzen, den einen etwas länger als den andern, legt den

*) In der Regel sind die Angaben des Thermometers unmittelbar als Temperaturen genommen, obwohl ein kleiner Unterschied zwischen ihnen besteht. Selten möchte auch wohl die Zuverlässigkeit der Thermometer bis auf 0,1 Grad, geschweige denn auf 0,01 und 0,001 Grad reichen, und doch wäre dies nothwendig, wenn die Werthe dieser Ausdehnung bis in die 7te oder 8te Decimalstelle sicher seyn sollen.

Digitized by Google

kürzeren so auf den längeren, dass beide mit dem einen Ende genau zusammenfallen und befestigt sie dort auf eine unverrückbare Weise mit einander. Die beiden andern Enden bleiben unverbunden. Bei der ungleichen Ausdehnung beider Substanzen wird sich natürlich der Abstand dieser Enden, d. h. der Längenunterschied beider Stäbe, mit der Temperatur verändern. Wenn also der untere, längere Stab mit einer Theilung versehen ist, auch der obere (der dazu etwas schmäler seyn muss) eine solche besitzt, die als Nonius für die andere dient, so wird man den Längenunterschied beider Stäbe für verschiedene Temperaturen mit Genauigkeit messen können. Sey nun L, l die Länge beider Stäbe bei 0°, ferner L_t, l_t die Länge derselben bei der Temperatur t, und $\triangle$, δ die Verlängerung der Länge Eins für einen Grad. Dann hat man offenbar

$$L_t = L\,(1+\triangle t);\quad l_t = l\,(1+\delta t)$$

und

$$(L-l) - (L_t-l_t) = t\,(l\delta - L\triangle) \ldots (1)$$

woraus erhellt, dass, wenn man die Längen L und l, sowie die Ausdehnbarkeit $\triangle$ kennt, auch den Längenunterschied (L_t-l_t) an der erwähnten Theilung abgelesen hat, dadurch die Ausdehnbarkeit δ der zweiten Substanz gegeben ist. Auf diese Weise bestimmten Dulong und Petit die Ausdehnung des Kupfers mittelst der des Platins, und fanden einen dem früher angegebenen gleichen Werth.

Dies Verfahren lässt sich auch, wie es von Borda geschehen, zur Temperaturbestimmung anwenden. Für den Siedpunkt oder 100° C. hat man nämlich, analog der Gleichung (1)

$$(L-l) - (L_{100}-l_{100}) = 100_0\,(l\delta - L\triangle)$$

und wenn man jene durch diese dividirt:

$$\frac{(L-l) - (L_t-l_t)}{(L-l) - (L_{100}-l_{100})} = \frac{t}{100^0}$$

woraus die Temperatur t durch den entsprechenden Längenunterschied (L_t-l_t) gefunden wird, wenn die beiden andern den Temperaturen 0° und 100° entspechenden Unterschiede $(L-l)$ und $(L_{100}-l_{100})$ ebenfalls bekannt sind. Bezeichnet man nämlich, auf dem längeren Stabe die Punkte, welche den Unterschieden $(L-l)$ und $(L_{100}-l_{100})$ entsprechen, respective mit 0° und 100°, theilt den Zwischenraum in 100 gleiche Theile, so erhält man eine Skale, die im Princip und im Gebrauch mit der gewöhnlichen Thermometerskale übereinkommt. Ein solches System von zwei Stäben verschiedener Natur giebt also, wie ein Thermometer, seine eigene Temperatur an, und das war auch der Zweck, welchen Borda bei der Construction desselben beabsichtigte. Es setzt natürlich voraus, dass die Stäbe in ihrer ganzen Länge jedesmal eine und dieselbe Temperatur besitzen.

Verbindet man, statt der Stäbe, dünne Streifen von zwei Metallen miteinander, und zwar entweder der ganzen Länge nach, oder blofs an beiden Enden, so leuchtet ein, dass ein solches System nur so lange gerade bleiben kann, als es die Temperatur behält, bei der es zusammengefügt wurde. Steigt oder fällt die Temperatur, so wird es sich krümmen, und zwar so, dass das stärker ausdehnbare Metall im ersten Fall auf der convexen, im letzteren Fall auf der concaven Seite der Krümmung liegt. Ein solches System aus zwei Streifen von verschiedenen Metallen wird also durch seine Krümmung als Anzeige dienen einerseits dafür, welches

Digitized by Google

von zwei Metallen das ausdehnbarere ist, als andererseits für die Ausmittelung geringer Temperaturunterschiede. Zum ersteren Zweck wird es von Wollaston benutzt; behufs des letzteren hat man eigends Metall- oder Federthermometer (s. Thermometer) construirt.

Sowie man zwei Metalle mit einander verbinden kann, dass die Ungleichheit ihrer Ausdehnbarkeit sichtbarer hervortritt, so kann man auch eine solche Combination zusammensetzen, dass die Ausdehnungen einander aufheben. Darauf beruht die Compensation der Pendel. Den einfachsten Fall einer solchen Compensation stellt die Gleichung (1) S. 640 dar, wenn man annimmt, dass darin $(l\delta - L\triangle) = o$. Dazu ist nur erforderlich, dass $l : L = \triangle : \delta$, d. h. dass die Längen der Stäbe im umgekehrten Verhältniss der Ausdehnbarkeiten genommen werden. Dann ist der Längenunterschied derselben für alle Temperaturen constant.

Auch die Ausdehnung eines einzelnen starren Körpers ist mancher Anwendung fähig. Sie dient unter andern zur Ausmittlung hoher Temperaturen (s. Pyrometer) und auch zur Ausübung grofser mechanischer Kräfte. Starre Körper, wie Metalle z. B., besitzen nämlich eine aufserordentliche Cohäsion und eine geringe Zusammendrückbarkeit, und wiewohl sie in höheren Temperaturen von ersterer etwas verlieren und an letzterer etwas gewinnen, so ist doch die Aenderung beider Eigenschaften nur gering. Wenn sich also bei der Erwärmung irgend ein Körper ihrer Ausdehnung entgegensetzt, so üben sie gegen diesen einen ungeheuren Druck aus, und ebenso wirken sie in umgekehrter Richtung beim Erkalten. Molard hat sogar auf diese Weise auseinander gewichene Mauern zusammengezogen, indem er eiserne Stäbe, die an einen Enden mit Widerhaken und an den anderen mit Schraubenmüttern versehen waren, durch sie legte, dann die Stangen in der Mitte erhitzte, und die Schrauben fest anzog. Beim Erkalten zogen nun die Stäbe die Mauern weiter zusammen.

Ausdehnung der Krystalle. Alle homogenen starren Körper, sowie alle zum regelmäfsigen System gehörenden Krystalle dehnen sich nach jeder Richtung gleich stark aus, und daher kann man bei ihnen aus der kubischen Ausdehnung die lineare oder jene aus dieser ohne weiteres ableiten. Anders verhält es sich mit denjenigen Krystallen, die nicht zum regelmäfsigen System gehören. Bei dieser zahlreichen Klasse von Körpern ist, wie Mitscherlich entdeckt hat, die Ausdehnbarkeit im Allgemeinen ebenso verschieden nach den verschiedenen Richtungen, als es mit der Wirkung auf das polarisirte Licht der Fall ist; ja es treten hier, in Folge sekundärer Wirkungen, sogar Zusammenziehungen bei der Erwärmung ein.

Am genauesten hat Mitscherlich dies für den Kalkspath erwiesen. Für eine Erwärmung von 0° bis 100° C. beträgt, nach der Dulong'schen Methode bestimmt die kubische Ausdehnung = 0,001961, die lineare Ausdehnung in Richtung der Hauptaxe = 0,00286, während zugleich in den Richtungen der darauf senkrechten Nebenaxen eine Zusammenziehung = 0,00056 erfolgt. In Folge dieser Aenderung der Dimensionen wird der stumpfe Winkel des Kalkspathrhomboëders (der bei 10° C. etwa 105° 4′,0 beträgt) durch dieselbe Erwärmung um 8⅓ Minuten schärfer, und der scharfe (74° 54′,15″) um eine entsprechende Gröfse stumpfer *).

Um die ungleiche Ausdehnung der Krystalle augenfällig zu machen, braucht man nur, wie Fresnel gezeigt hat, zwei Blättchen von einem Gypskrystall abzulösen und sie mit erwärmten Leim so zusammen zu

*) Pogg. Ann. Bd. 10, S. 137.

Digitized by Google

kleben, dass ihre Axen sich rechtwinklich kreuzen. Bei Erwärmung findet dann eine Krümmung Statt, wie bei einem System aus zwei Metallfedern verschiedener Natur *). Ein genaueres Mittel liefert die Messung des einspringenden Winkels an Zwillingskrystallen, vermöge der Lichtbilder, die von den beiden in diesem Winkel zusammenstofsenden Flächen bei verschiedenen Temperaturen reflectirt werden. Dies Mittel ist von Mitscherlich beim Gyps, Kalkspath, Arragonit, Bitterspath, Schwerspath und anderen Krystallen angewandt **). *P.*

Ausdünstung, thierische. Man begreift hierunter die durch die Lungen, und die durch die Haut stattfindende Ausdünstung (Exspiration und Transspiration). Beide Functionen sind Excretionsprocesse, sie haben im Allgemeinen einerlei physiologische Zwecke, nämlich die Aussonderung gewisser Materien aus dem Organismus, und die Regulirung der Wasser- und der Wärmemenge in demselben. Durch die Lungenausdünstung werden aus dem Körper Kohlensäure und Wasser entfernt (s. Athmen), durch die Haut-Ausdünstung ebenfalls Wasser, aber viel weniger Kohlensäure, statt dessen noch einige nicht flüchtige Materien.

Das Organ, durch welches diese Function geschieht, die allgemeine Bedeckung des Körpers, besteht aus der Oberhaut, *Epidermis*, und der Lederhaut, *Corium*, von denen nur die letztere mit Blutgefäfsen und Nerven versehen ist. Unter derselben liegt das Fett-Zellgewebe, und hier ist der Sitz von zweierlei Arten von kleinen Drüsen, wovon die einen die fettige, nicht abdunstende Hautschmiere, die anderen, deren kleine Ausführungskanäle in die Poren der Epidermis münden, die eigentliche Ausdünstungsmaterie absondern. Diese dunstet bei ruhigem und normalem Zustande des Körpers, ohne sich anzusammeln, in dem Maafse ab, als sie ausgesondert wird (unmerkliche Hautausdünstung); bei vermehrter Absonderung dagegen kommt sie auf der Haut in liquider Form, als Schweifs, zum Vorschein. Uebrigens ist wohl anzunehmen, dass aufserdem ein grofser Theil der Hautausdünstung auf dieselbe Weise vor sich gehe, wie die Verdunstung von Wasser durch eine thierische Blase.

Die Ausdünstungsmaterie besteht hauptsächlich aus Wasser mit einer kleinen Menge von Kohlensäure. Als Schweifs angesammelt, enthält sie indessen auch geringe Mengen fester, sich nicht verflüchtigender Materien, die also bei der Abdunstung des Schweifses auf der Haut zurückbleiben. Hält man den nackten Arm bis an die Schulter in einen langen, von Aufsen abgekühlten Glascylinder, so erhält man die Ausdünstungsmaterie als klares Wasser condensirt, worin man freie Kohlensäure findet, und welches aufserdem Spuren von essigsaurem Ammoniak enthalten soll. Der Schweifs reagirt sauer, er hat einen schwach säuerlichen Geruch, verschieden bei verschiedenen Individuen, besonders aber modificirt in Krankheiten oder auch nach dem inneren Gebrauch gewisser Medicamente, von denen kleine Mengen durch die Haut wieder ausgesondert werden. An gewissen Stellen des Körpers, namentlich unter den Achselhöhlen, riecht er ammoniakalisch, offenbar in Folge von Ammoniakbildung aus sich zersetzenden Bestandtheilen des Schweifses. Bei manchen Individuen riecht er an gewissen Stellen des Körpers deutlich nach Buttersäure oder ähnlichen flüchtigen fetten Säuren, die wahrscheinlich auch die Ursache des eigenthümlichen Geruchs der Hautausdünstung gewisser Thiere, wie z. B. der Böcke, sind.

*) Pogg. Ann. Bd. 2, S. 110.
**) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 213 und 448.

Digitized by Google

Der Schweifs hinterlässt beim Verdunsten zwischen ½ bis 1½ Procent Rückstand, das Uebrige ist Wasser. Dieser Rückstand bildet eine saure, extractförmige Masse. Man findet darin freie Milchsäure, milchsaure und schwefelsaure Salze von Kali, Natron und Ammoniak, viel Kochsalz, etwas Salmiak, Spuren von phosphorsaurem Kalk und die allgemein im Thierkörper vorkommende unbestimmte organische Materie. Destillirt man Schweifs, so findet man im Destillat auch essigsaures Ammoniak. Sammelt man bei Personen, die wollenes Zeug unmittelbar auf der Haut tragen und stark transpiriren, durch Abreiben mit den Fingern die auf der Haut befindliche weiche Masse, so findet man darin eine freie, nicht flüchtige, extractförmige Säure, ohne Zweifel Milchsäure, ferner die obigen Salze und zweierlei Arten von Fett, ein halb liquides, und ein starres, stearinartiges, welche letzteren aber nicht Bestandtheile des Schweifses, sondern beigemengte Absonderungsproducte der Fettdrüschen sind. Die Hauptmasse besteht aber aus abgeriebener Epidermis. Aehnliche Gemenge von eigentlichen Schweifsbestandtheilen und Secreten der Fettdrüschen und abgestofsener Epidermis sind die Materien, die man auf der Haut, z. B. der Pferde und in der Wolle der Schafe abgesondert findet.

Die Quantität von Wasser, die in einer gegebenen Zeit durch die Transspiration aus dem Körper entweicht, ist natürlicherweise sehr verschieden nach den Individuen, nach dem körperlich und geistig ruhigen oder bewegten Zustand, nach dem Gesundheitszustand, nach der Temperatur und hygroscopischen Beschaffenheit der Atmosphäre, nach der Tageszeit, nach der Quantität von genossenem Getränk, nach der Stärke und dem Zustand der Lungen-Ausdünstung und der Harn-Absonderung, welche beide Verrichtungen mit der Haut-Ausdünstung bis zu einem gewissen Grade alterniren. Es ist nicht möglich, in dieser Hinsicht nur eine annähernde Mittelgröfse festzustellen. Nach früheren Versuchen soll der durch die Haut-Ausdünstung entstehende Gewichtsverlust des Körpers im ruhenden Zustande in der Stunde zwischen 3 bis 8 Loth betragen. Wie wichtig und nothwendig die Haut-Ausdünstung ist, ersehen wir aus den grofsen Störungen im Organismus, die durch ihre Unterdrückung, durch plötzliche Abkühlung oder sogenannte Erkältung, entstehen können; wir ersehen sie andererseits bei Krankheiten aus den kritischen Schweifsen, durch welche die Krankheit gehoben wird und wobei ohne Zweifel häufig auf diesem Wege materielle Krankheitsproducte aus dem Organismus entfernt werden, ohne deren Aussonderung der normale Gang der Functionen nicht wieder hergestellt werden könnte. Bei manchen Krankheiten ist die Gegenwart solcher fremder Materien im Schweifse wirklich nachweisbar gewesen. Bei unterdrückter Gallenabsonderung, in der Gelbsucht, hat man den Schweifs von Bestandtheilen der Galle gelb gefärbt beobachtet, bei unterdrückter Harn-Absonderung roch die Haut-Ausdünstung nach Harn, bei Steinbildung in der Blase und bei Gichtkranken beobachtete man auf der Haut an verschiedenen Theilen des Körpers die Absonderung einer krystallinischen Materie, welche Harnsäure enthielt. *Wr.*

Ausfrieren. Wenn Wasser nur wenig von einer Substanz gelöst enthält, und man setzt es einer nicht zu grofsen Kälte aus, so scheidet sich in der Regel ein Theil desselben als reines oder fast reines Eis ab, während eine concentrirtere Lösung zurückbleibt. So liefert Meerwasser beim Gefrieren salzfreies Eis. Diese Eigenschaft hat man benutzt, um Salzlösungen, Essig, ja selbst wasserreichen Most oder schwachen Wein theilweise zu entwässern oder ausfrieren zu lassen. *P.*

Digitized by Google

Auslaugen. — Aussüfsen. — Auswaschen. Diese nahe verwandten Ausdrücke bezeichnen im Allgemeinen jene bei chemischen Arbeiten so häufig vorkommende Operation, deren Zweck es ist, aus einem Gemenge lösliche und unlösliche Antheile von einander zu sondern. Beim Auslaugen, welches seinen Namen von der Darstellung einer Lauge aus Asche durch Behandeln derselben mit Wasser führt, ist in der Regel wohl die Flüssigkeit vorzugsweise Zweck der Operation, während der Rückstand häufig unbenutzt bleibt (Auslaugen der Asche, der Salpetererde, der rohen Soda), doch pflegt man den Ausdruck nicht immer so streng zu nehmen, dass nicht auch solche Operationen damit bezeichnet würden, bei denen das Ausgelaugte besonders in Betracht kommt. Gleiches gilt vom Aussüfsen und Auswaschen, wobei, wie in der analytischen Chemie, eben so oft das Ausgewaschene, als die Waschflüssigkeit Gegenstand der Benutzung sind. Zum Auslaugen bedient man sich im Grofsen der Fässer oder Kästen, aus welchen die Lauge durch verschliefsbare Oeffnungen abgelassen, und wenn sie noch nicht hinlänglich gesättigt ist, in andere darunterstehende Laugenkästen geleitet wird. Oft haben die Gefäfse einen doppelten Boden, wovon der obere durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist, um der auszulaugenden Substanz zur Unterlage zu dienen. Bei Operationen im Kleinen laugt man in hohen cylindrischen Gefäfsen, Gläsern oder irdenen Töpfen, aus, und entfernt die klare Flüssigkeit nach geschehener Extraction, durch Abgiefsen, durch einen Heber oder durch Oeffnungen, welche in verschiedener Höhe in den Seitenwänden der Gefäfse angebracht sind. (S. Decantiren.) Aehnlich geschieht das Auswaschen von Niederschlägen, die sich leicht absetzen, und bei denen die Waschwässer nicht benutzt werden. Oft aber geschieht es auf Filtrirapparaten, in wollenen oder leinenen Spitzbeuteln, auf mit Papier belegten Seihtüchern, welche durch Tenakel ausgespannt werden, oder auf Filtern. Für analytische Zwecke ist die letztere Operation von gröfster Wichtigkeit; von ihrer Vollkommenheit hängt häufig alles bei einer Analyse ab. Ist der Niederschlag auf das Filtrum gebracht, und die Flüssigkeit abgelaufen, so bleibt dennoch ein mehr oder minder bedeutender Antheil derselben im Niederschlage zurück. Um dies fortzuschaffen, giefst man Wasser (oder in manchen Fällen Alkohol, verdünnte Säuren, Salmiaklösung etc.) auf das Filtrum, und wiederholt dies nach dem Abfliefsen, so oft bis (bei Anwendung von Wasser) einige Tropfen des Waschwassers auf Platin ohne Rückstand verdampfen. Doch kann dies Kennzeichen nicht für alle Fälle gelten, denn manche Niederschläge sind in dem Grade auflöslich, dass man den Punkt zu treffen suchen muss, bei welchem sie möglichst ausgewaschen sind, ohne sich indess merklich schon aufgelöst zu haben.

Um den Zweck des Auswaschens vollkommener und schneller zu erreichen, dient die Waschflasche und die Spritzflasche. Unter den verschiedenen Waschflaschen, welche man vorgeschlagen hat, ist die von Berzelius angegebene Construction die zweckmäfsigste. An ein weiteres Barometerrohr (Taf. V. Fig. 13), dessen unteres Ende etwas verengt und nach oben gebogen wird, ist zur Seite, nahe an der Ausflussöffnung, jedoch oberhalb der Linie *dd* eine engere Röhre angesetzt. Eine solche Röhre wird nun mittelst eines durchbohrten Korkes auf eine mit Wasser gefüllten Flasche gesetzt, welche in umgekehrter Lage im Filtrirgestell befestigt ist, so dass die Mündung der Röhre sich unter der

Digitized by Google

Flüssigkeit im Trichter befindet. In dem Maafse als das Wasser aufserhalb sinkt, fliefst es aus der Flasche nach, während Luft durch die angesetzte engere Röhre eindringt. Aehnliche Vorrichtungen wurden angegeben von Haüy (*Poggend. Ann. XVIII. S.* 408) und von L. Gmelin (a. a. O. XLII. 560). Ein anderer wesentlicher Apparat für den Zweck des Auswaschens ist die sogenannte Spritzflasche, in ihrer einfachsten Form ein beliebiges Stöpselgas, durch dessen Kork eine zu einer feinen Spitze ausgezogene Glasröhre gesteckt ist. Indem man in die zum Theil mit Wasser gefüllte Flasche Luft einbläs't, und sie dann schnell umwendet, dringt ein Wasserstrahl heraus, welchen man auf die Seiten und den Inhalt des Filters richtet. Bei weitem zweckmäfsiger ist jedoch die Einrichtung einer solchen Spritzflasche, wie sie Fig. 15 und 16 zeigt. Die nach unten gebogene Röhre ist vorn zu einer Spitze ausgezogen, und reicht bis fast auf den Boden der Flasche; in die aufwärts gebogene bläst man, und kann auf diese Art die Stärke und Dauer des Wasserstrahls genau reguliren, ohne dass ein Theil desselben, wie dies bei der zuvor erwähnten Einrichtung unvermeidlich ist, die Umgebungen des Filters benetzt. Die Flasche, Fig. 16, dient bei Anwendung von kochendem Wasser, und gewährt mithin gleichfalls eine grofse Bequemlichkeit. (Siehe Filtriren). *R.*

Aussaigern. Ein Process, um im Grofsen das Silber vom Kupfer zu scheiden. Das silberhaltige Kupfer wird mit dem $3\frac{1}{2}$fachen seines Gewichts von Blei zusammengeschmolzen und die Masse nach dem Erkalten einer nicht bis zu ihrem Schmelzpunkt reichenden Temperatur ausgesetzt. Da die Masse keine chemische Verbindung darstellt, so schmilzt der gröfste Theil des Bleies für sich, löst das Silber auf, sickert aus, und lässt das Kupfer, ziemlich bleifrei, als eine feste poröse Masse zurück. Vom Blei wird dann das Silber durch Abtreiben (s. dies. Art.) geschieden. Auf ähnliche Weise wird auch das Wismuth aus seinen Erzen gesaigert. Weiteres sehe man unter Saigern. *P.*

Austrocknen. Das Austrocknen hat entweder zum Zweck, Substanzen von anhängender Feuchtigkeit zu befreien, oder das in ihnen enthaltene gebundene Wasser bei bestimmten Temperaturen zu entfernen. Wie man organische Körper für die Elementaranalyse trocknet, ist bereits beschrieben worden (s. Analyse, organische), und dass die dort angegebenen Vorrichtungen auch für andere Substanzen anwendbar seyen, ergiebt sich von selbst. Wir begnügen uns daher, hier nur einiger anderen Apparate, zu demselben Zweck erdacht, zu erwähnen.

Berzelius bedient sich zum Austrocknen des für die Elementaranalysen bestimmten Gemenges im Verbrennungsrohr folgenden Apparates: Das letztere wird in einen verzinnten Blechcylinder *A B* (Taf. V. Fig. 17) gesteckt, und darin mittelst eines durchbohrten Korks befestigt. Dieser Cylinder wird nun in eine sehr geneigte Stellung gebracht, und darin durch den Halter *C* (s. Halter) fixirt; man füllt ihn sodann mit Wasser, und erhitzt dieses durch eine untergesetzte Lampe, deren Arm zugleich das Ende *B* des Cylinders trägt. Das Rohr muss so tief in den Cylinder eingesenkt seyn, dass man das Ende der Füllung sehen kann. Auf den Teller *H* der Luftpumpe schraubt man einen Hahn mit einer Messinghülse auf, in welche die weite und 8 bis 10″ lange Glasröhre *F* eingekittet ist. Dieselbe enthält grobgepulvertes Chlorcalcium, welches durch eine Leinwandscheibe an dem Herunterfallen gehindert ist. Von

Digitized by Google

F geht eine gebogene, und durch Cautschuk beweglich gemachte Röhre aus, während man das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohrs so biegt, dass die Spitze in die Cautschukröhre *G* hineinragt. Nachdem man sich vom Dichthalten des Apparats versichert hat, erhitzt man das Wasser im Cylinder zum Kochen, und fängt sehr langsam an zu pumpen, macht aber den Apparat so luftleer als möglich. Die Luft wird sodann sehr langsam wieder eingelassen, und die Operation mehrfach wiederholt. Berzelius evacuirt den Apparat 20 mal, worauf die Masse immer absolut trocken ist.

L. Gmelin hat zu gleichem Zweck folgenden Apparat in Vorschlag gebracht, der seiner Ansicht nach einen schnelleren Erfolg und ein bequemeres Abwägen vor und nach dem Trocknen gestattet. Durch die in eine feine Spitze auslaufende mit trocknem Chlorcalcium angefüllte Röhre *a* (Tafel V, Fig. 18) dringt die Luft ein. Die hufeisenförmige Röhre *b c d* besteht aus einem engeren und einem weiteren Stücke, in welches letztere die Röhre *e* eingeschoben ist. Diese, welche Fig. 19 vergrößert darstellt, ist an beiden Enden offen, läuft jedoch am unteren in eine nach oben gebogene enge Spitze aus, so dass von der zu trocknenden Materie, die man in die Röhre schüttet, nichts herausfallen kann. In das untere Ende des weiten Theils der Röhre *b c d*, nemlich bei *c*, ist mit Kleister ein ausgehöhlter Kork geklebt, in welchen das untere Ende von *e* luftdicht passt. Hat man demnach *e* mit seinem gröblich gepulverten Inhalte, den man zu trocknen beabsichtigt, gewogen, so schiebt man es in die Röhre *b c d*, und drückt es mittelst eines hölzernen Stäbchens hinreichend fest in den bei *c* angebrachten Kork, so dass nachher die Luft genöthigt ist, durch die Röhre *e* hindurchzugehen. Der Kessel *f g h* dient als Wasserbad; sein Deckel hat zur Aufnahme der Röhre *b c d* eine Spalte; der übrige Apparat ist hinreichend bekannt. Die Austrocknung erfolgt schnell und gleichförmig, da die trockne Luft durch die ganze Säule des Pulvers hindurchgeht, und nicht blofs darüber hinwegstreicht. Zeigt sich in der Röhre *i k* keine Feuchtigkeit mehr, und nimmt auch die der Röhre *l* ab, so nimmt man den Apparat aus dem Wasserbade, zieht *i k* mit ihrem Stöpsel aus *d* heraus, und dann mittelst einer mit Faden umwickelten platten Drahtzange sehr behutsam die Röhre *e* aus dem Korke, um sie zu wägen; zweckmäfsig würde es sein, sie oben auf einer Seite platt zu machen, damit sie um so weniger von der Zange zerdrückt würde.

Bei diesem Apparat möchte es schwierig seyn, zu verhindern, dass etwas von dem Inhalt von *e*, welcher nicht immer ein grobes Pulver seyn kann, herausfalle, besonders beim Herausziehen der Röhre; ferner, dass die getrocknete Substanz, falls sie sehr hygroscopisch ist, in der offenen Röhre beim Wägen wiederum etwas Feuchtigkeit anzieht. (L. Gmelin in Poggend. Ann. XLII. S. 557).

Eine andere Vorrichtung zum Austrocknen organischer Substanzen hat Brunner beschrieben. Poggend. Ann. XXVI. 501.

Um Substanzen bei einer bis 100° steigenden Temperatur zu trocknen, dient das Wasserbad. (S. dieses.) Um aber die Austrocknung vollständig zu machen, hat Berzelius folgenden Apparat empfohlen: Er besteht aus zwei ungleich grofsen Kupferkesseln, von welchem der kleinere in dem gröfseren hängt, indem sie oben durch eine Kupferplatte vereinigt sind, welche den Zwischenraum abschliefst. In Fig. 19, Tafel V, ist *A B C D* der äufsere, *E F G H* der innere Kessel. Der erste

Digitized by Google

enthält 75, und der letztere etwa 20 (schwedische) Kubikzoll. In dem Zwischenraum wird Wasser zum Kochen gebracht, welches man durch die Oeffnung bei *A* eingiefst, und nach beendigter Oparation durch einen Hahn *C* abzapft. *A* ist durch einen Kork verschlossen, durch den ein gebogenes Glasrohr zur Ableitung der Wasserdämpfe geführt ist.

Der innere Kessel wird mit einem passenden Deckel bedeckt, welcher oben den über die Ebene der kreisrunden Bodenplatte sich erhebenden Rand *EF* des Kessels umfasst. In dem Deckel ist eine Oeffnung *K* angebracht, während durch die Wand des äufseren Kessels bei *B* ein Kupferrohr geht, welches sich mitten in dem Raume zwischen beiden Kesseln so biegt, wie es durch *BIG* dargestellt ist, und sich dann in dem Boden des inneren Kessels bei *G* öffnet. Beim Gebrauche setzt man den Apparat auf den Arm einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge, legt den zu trocknenden Stoff in den inneren Kessel, und leitet, sobald das Wasser kocht, durch das Rohr *BIG* einen Strom trockner Luft, welche also, auf 100° C. erhitzt, in den kleinen Kessel tritt. Diese Operation geschieht mittelst eines gewöhnlichen doppelten Blasebalgs, wie er am Glasbläsertische angebracht ist; ehe die Luft aber in *BIG* eintritt, muss sie durch ein mit Chlorkalciumstücken gefülltes Gefäfs gehen. Die zu trocknende Substanz befindet sich gewöhnlich in einem Tiegel, welchen Berzelius in den inneren Kessel legt, während der Deckel des Tiegels über die Oeffnung bei *G* gestellt ist, schief geneigt gegen die Oeffnung des Tiegels, so dass der Luftstrom in den Tiegel streicht. Letzterer darf nicht sehr stark sein. Nachdem der Tiegel nach beendigter Operation noch im Apparate bedeckt ist, lässt man ihn unter einer Glocke über Schwefelsäure erkalten, und wägt ihn. Wenn die Substanz mittelst dieses Apparats bei 100° getrocknet ist, so kann sie nun, zur Befreiung von chemisch gebundenem Wasser in dem folgenden einer beliebigen höheren Temperatur ausgesetzt werden:

Auf einen Triangel, der von dem Ringe des Arms einer gewöhnlichen Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge getragen wird, stelle man einen Tiegel von Eisenblech (von etwa 1 Litre Inhalt), und in diesem Tiegel befestigt man einen anderen Triangel, so dass, wenn man auf denselben einen Platintiegel setzt, dieser sich ungefähr in der Mitte des eisernen befindet. Auf den Eisentiegel setze man einen Deckel, der im Mittelpunkte ein Loch hat, von solcher Gröfse, dass man ein Thermometer durchstecken kann. Die Oeffnung, welche dieses Loch rings um das Thermometer lässt, wird geschlossen durch 2 Blechschieber, welche mit passenden Ausschnitten für die Aufnahme des Thermometers versehen sind, und so gegen einander schliefsen, dass der eine etwas auf dem andern liegt. Durch Vergröfserung oder Verkleinerung der Flamme kann man es bald dahin bringen, dass das Thermometer den beabsichtigten Grad annimmt, und beliebig lange auf oder wenigstens sehr nahe bei demselben stehen bleibt. Sobald dies erreicht ist, setzt man den Tiegel mit dem zu untersuchenden Stoffe hinein, darauf auch das Thermometer, und zwar mit seiner Kugel so nahe wie möglich an den Tiegel, ohne ihn jedoch zu berühren, und deckt dann den Eisentiegel zu. Für Temperaturen über 200° ist es besser, einen kupfernen oder silbernen Tiegel anzuwenden, weil die Temperatur in einem eisernen bei der geringern wärmeleitenden Kraft des Eisens innerhalb nicht gleichmäfsig vertheilt ist.

Berzelius in Poggend. Ann. XXVII. S. 304.

Dieser Apparat ist, mit einigen Modificationen noch bequemer in

Digitized by Google

der Anwendung. Statt des eisernen Tiegels wählt man ein cylindrisches Gefäfs *A*, Taf. V. Fig. 20, von Kupfer mit ebenem Boden, welcher gerade die Gröfse des gröfseren Ringes an der Lampe mit doppeltem Luftzuge hat. Die Höhe des Gefäfses beträgt etwas mehr als sein Durchmesser.

In der halben Höhe sind in gleichem Abstande auf der inneren Seite drei Niete *ccc* angebracht, welche einem kupfernen Ring zur Stütze dienen, der einen kleineren concentrisch enthält, um in diesen Tiegel oder Schälchen einzuhängen; diese Ringe und ihre Verbindungsstücke dürfen nicht zu stark gearbeitet sein; auch hat man ihrer mehrere vorräthig, bei denen der innere Ring von verschiedenem Durchmesser ist; Fig. 21 stellt einen solchen Ring besonders dar. Auf das Gefäfs passt ein Deckel mit übergreifendem Rande, jedoch nur lose, damit er während des Erhitzens zu jeder Zeit leicht abgenommen werden kann. In diesem Deckel befindet sich zur Seite eine Oeffnung mit aufgebogenem Rande, in welche man einen Kork steckt, durch den ein Thermometer so hindurchgeführt wird, dass die Kugel sich in dem Zwischenraum der beiden Ringe und in gleicher Höhe mit dem untern Theile des hier eingehängten Tiegels befindet. Will man sich von der gleichmäfsigen Temperaturvertheilung im Apparate noch besonders überzeugen, so kann man der ersteren gegenüber eine zweite Oeffnung im Deckel anbringen lassen, und durch ein zweites Thermometer die Wärme der anderen Stellen des Apparats messen; doch scheint dies ganz überflüssig zu sein. Für Temperaturen bis 150° setzt man eine kleine Lampe mit einfachem Dochte darunter; für höhere wendet man die Lampe mit doppeltem Luftzuge an, auf deren Ring der Apparat steht. Es ist aufserordentlich leicht, jeden Temperaturgrad beliebig lange beizubehalten. Höchst bequem ist das Trocknen der zu wägenden Filter, welche zusammengefaltet in einem Platintiegel darin ¼ Stunde bei 120—130° erhitzt werden. Sie sind dann absolut trocken.

Bischof hat eine Vorrichtung beschrieben, Filter unter der Luftpumpe oder überhaupt über Schwefelsäure zu trocknen. S. Schweigger's Journal Bd. XL. S. 475.

Oft ist man in dem Fall, Substanzen trocknen zu müssen, welche sich in Kugelröhren befinden, damit sie später in irgend einer Gasart erhitzt werden können. Dies geschieht zweckmäfsig in einem Wasser- oder Sandbade, wie Tafel II. Fig. 2. es darstellt. Wenn aber die an die Kugel angesetzten Röhren nicht so gebogen werden können, so kann man sich eines anderen Apparats bedienen. *A* (Tafel V. Fig. 22) ist ein Kasten von Eisenblech mit einem übergreifenden Deckel *B* versehen. An den schmalen Seiten sind 2 Ausschnitte angebracht, welche unten halbkreisförmig gestaltet sind, und zu beiden Seiten einen Falz haben, so dass sie mit kleinen Schiebern bis auf eine runde Oeffnung geschlossen werden können, durch welche die beiden Röhren hindurchgehen. Auf der einen Seite des Deckels befindet sich eine Oeffnung mit einem Rande, worin ein Kork und ein Thermometer befestigt werden, dessen Kugel der Kugel des Apparats möglichst nahe steht. Um bei ungleicher Gröfse der letzteren dies zu erreichen, ist der etwas grofse Kork nicht im Mittelpunkt sondern etwas zur Seite durchbohrt, so dass man durch Drehen desselben die Stellung des Thermometers ändern kann. Der Kasten wird auf eine Spirituslampe gesetzt, und während dessen durch die Kugelröhren ein Strom trockner Luft geleitet, in dem man die Röhre *a* mit einem Chlorcalciumrohr, und dies mit dem Brunnerschen

Digitized by Google

Aspirator verbindet, der für solche Zwecke vortrefflich ist, während man an *b* gleichfalls ein Chlorcalciumrohr und jenseits eine kleine Glasröhre anfügt, damit die hindurchgehende Luft trocken sey Beim Wägen verschliefst man *a* und *b* mit kleinen Korken. *R.*

Auswittern (Ausblühen). Diesen Ausdruck gebraucht man, um das Krystallisiren von Salzen auf der Oberfläche fester Körper zu bezeichnen, in denen sie oft weiter nicht sichtbar sind. So wittern salpetersaures Kali, kohlensaures Natron, schwefelsaure Talkerde u. s. w. aus dem Boden oder aus Gesteinen, aus Mauern; schwefelsaure Thonerde aus Alaunschiefer und Alaunerde, schwefelsaures Eisenoxydul aus Eisenkiesen u. s. w. *R.*

Auswurfmaterie — nennt man Producte, welche bei gewissen krankhaften Zuständen in den Respirationsorganen, namentlich in der Luftröhre und den Lungen, abgesondert und durch den Mund ausgeworfen werden. Sie können aus verschiedenen Materien bestehen, am häufigsten aus Blut, Schleim oder Eiter. Das Nähere hierüber s. bei Schleim und Eiter. *Wr.*

Ausziehen, s. Extrahiren.

Automolith s. Gahnit.

Aventurin s. Quarz.

Avivage (Aviviren, Schönen), wird ein Process genannt, bei welchem die Farben der Zeuche durch eine letzte Behandlung mit gewissen Agentien erhöht, d. h lebhaft gemacht, oder aber nüancirt werden. Man nimmt bei diesem Processe die gefärbten Zeuche durch eine sehr verdünnte Lösung (durch ein sehr verdünntes Bad) der Körper, welche die beabsichtigte Veränderung zu bewirken im Stande sind. Es ist klar, dass nach der Natur des Farbestoffes und nach der Art der gewünschten Veränderung die hierzu anwendbaren Körper sehr verschieden seyn werden. Bald sind es Alkalien, z. B. Ammoniakflüssigkeit, Kalkwasser, kohlensaures Natron, oder die alkalisch wirkende Seife (diese besonders häufig), bald Salze, z. B. Alaun, Zinnchlorid, Chlorkalk, welche man benutzt, bald endlich reicht schon eine erhöhte Temperatur, der man die Zeuche in einem Dampfapparate (Avivirkessel) aussetzt, zur Erreichung des Zweckes hin (s. Färbekunst). *O.*

Axe, ein Wort von mannigfaltiger Bedeutung. In physikalischem Sinne bezeichnet es gewöhnlich eine Linie oder Richtung, die von andern Linien oder Richtungen durch Symmetrie der Lage oder andere Eigenthümlichkeiten ausgezeichnet ist So bei den Krystallen, wo man krystallographische, optische, thermische Axen unterscheidet (s. Krystall und Krystallographie). *P.*

Axinit (Thumerstein; Thumit — *Axinite. — Thumerstone*). Ein Mineral, dessen Krystalle sich auf eine sehr flache, schiefe rhomboïdische Säule beziehen lassen, deren Seitenflächen sich unter 115° 17′ und deren Endflächen sich zu den verschiedenen Seitenflächen unter Winkeln von 135° 10′ und 134° 40′ neigen; es kommt jedoch auch massig mit schalig-körnigem Gefüge vor. Es ist durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend, violblau und schmutzig- bis nelkenbraun, selten hellgelb und weifslich, hat ein specifisches Gewicht = 3,27, ist härter als Feldspath und giebt daher am Stahle Feuer. Vor dem Löthrohre schmilzt es, bei gutem Feuer, zu grünlichgrauem Glase. Nach dem

Digitized by Google

Schmelzen, wobei er sich chemisch nicht verändert, aber sein specif. Gew. auf 2,8 vermindert, gelatinirt er mit Säuren. Die Zusammensetzung der Axinite von den verschiedenen Fundorten ist stets dieselbe; sie kann durch die Formel

$$2\left[(3\left\{\begin{matrix}CaO,\\MgO\end{matrix}\right\}+SiO_3)+2\left(\left\{\begin{matrix}Al_2O_3\\Fe_2O_3\\Mn_2O_3\end{matrix}\right\}+SiO_3\right)\right]+(BO_3+SiO_3)$$

dargestellt werden, welche eine Mischung aus 2 At. Epidot und 1 At. Drittelsilicat von Borsäure bezeichnet. *R.*

Azelainsäure, *Acide azelaique.* Von Laurent entdeckt. Entsteht bei der Zersetzung von Oelsäure durch Salpetersäure. (Laurent).

Formel: der wasserfreien Säure: $C_{10}H_{16}O_4$.
des Hydrats: $C_{10}H_{18}O_5$.
Zusammensetzung (?) (Laurent):

		Berechnet.		Gefunden.
10 At. Kohlenstoff	764,35	— 55,5	—	55,7
18 » Wasserstoff	112,31	— 8,1	—	8,1
5 » Sauerstoff	500,00	— 36,4	—	36,2
1 At. wasserhaltige Säure . .	= 1376,66	100,0		100,0.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Oelsäure bildet sich neben mehreren anderen Säuren, wie Korksäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Lipinsäure, Azoleinsäure, Oenanthsäure (?) u. s. w. auch Azelainsäure.

Dampft man die salpetersaure, obige Säuren enthaltende Auflösung der Oelsäure, bis auf den vierten Theil ihres Volumens ab, so erstarrt sie nach 12 Stunden zu einer weichen Masse, welche ausgepresst und mit Wasser ausgewaschen aus Korksäure, Azelainsäure und einem mechanisch eingemengten, in Salpetersäure löslichen, eigenthümlichen Oele besteht. Bei der Behandlung dieser azelainsäurehaltigen Korksäure mit Aether bleibt die Azelainsäure aufgelöst; sie enthält stets beträchtliche Mengen von Korksäure beigemengt, von welcher sie bis jetzt nicht vollständig befreit worden ist. Beim Verdunsten des Aethers bleibt in der letzten Mutterlauge die mit Korksäure in der geringsten Menge verunreinigte Azelainsäure. Nach der völligen Verdampfung des Aethers und Schmelzen des Rückstandes erhält man, nach dem Erkalten, eine undurchsichtige Masse von mattem Bruch, in welcher übrigens Andeutungen von Krystallisation bemerkbar sind. Die Azelainsäure ist schmelzbarer als die Korksäure und destillirt ohne Veränderung über.

Azelainsaures Ammoniak giebt mit Chlorbarium, Chlorstrontium und Chlormagnesium keine Niederschläge, ebensowenig bei Zusatz von Alkohol. Chlorcalcium, in concentrirter Lösung, wird davon gefällt, Zusatz von Wasser löst den Niederschlag wieder auf. Blei-, Silber- und Quecksilbersalze werden davon niedergeschlagen (Laurent). (*Ann. de chim. et de phys. T. LXVI, p.* 154.

Aus Laurent's Analyse des Silbersalzes ergab sich als Atomgewicht der Säure die Zahl 1202, wodurch sie sich also allein von der Korksäure, unterschiede, da die procentische Zusammensetzung beider Säuren ganz gleich ist.

Nach Bromeis entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf rohe Oelsäure keine Azelainsäure, insofern die Säure im ätherischen Auszug wie im Rückstand, und auch das Silbersalz, ganz die Zusammensetzung und das Atomgewicht der Korksäure besitzt. *J. L.*

Digitized by Google

Azobenzoid. Von Laurent entdeckt.

Formel: $C_{42} H_{33} N_5$ (?).

Zusammensetzung (Laurent):

5 At.	Stickstoff	442,60	11,46
42 »	Kohlenstoff	3221,03	83,21
33 »	Wasserstoff	205,91	5,33
1 At.	Azobenzoid	= 3869,54	100,00.

Die Bestätigung der angeführten Formel und Zusammensetzung bedarf weiterer Versuche.

Man erhält das Azobenzoid durch Einwirkung des Aetzammoniaks auf Bittermandelöl, welches man nicht auf dem gewöhnlichen Weg, sondern gleichsam durch *destillatio per descensum* darstellt, zu welchem Endzweck man Wasserdämpfe von oben nach unten durch einen mit Mandelbrei angefüllten Cylinder treibt. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Oel muss mehre Wochen fortdauern, bis dasselbe braun und klebrig erscheint. Nach der Behandlung mit Aether und Alkohol bleibt das Azobenzoid in Form eines weifsen pulverförmigen nicht krystallinischen Körpers zurück. Bis zu einem gewissen Punkt erhitzt, schmilzt derselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer körnig krystallinischen Masse. Weiter erhitzt, bis zu höheren Temperaturen, wird es zersetzt. *J. L.*

Azobenzoyl. Nach Laurent resultirt aus der Einwirkung des Aetzammoniaks auf reinen Benzoylwasserstoff nur Hydrobenzamid; wendet man dagegen rohes Bittermandelöl an, so erhält man aufser letzterem noch Benzhydramid, Nitrobenzoyl, Azobenzoyl und einen noch nicht weiter untersuchten Körper. (*Ann. de chim. et de phys. T. LXVI; p.* 131.

Formel: $C_{42} H_{30} N_4$.

Zusammensetzung (Laurent):

42 At.	Kohlenstoff	3221,03	85,58
30 »	Wasserstoff	187,19	4,99
4 »	Stickstoff	354,08	9,43
1 At.	Azobenzoyl	3762,30	100,00.

Zur Darstellung des Azobenzoyls übergiefst man 20 bis 25 Gr. Bittermandelöl mit einem gleichen Volum concentrirten Ammoniaks und überlässt das Gemenge etwa einen Monat hindurch der Ruhe. Man findet das Oel in eine feste, gelbe, harzartige Materie verwandelt. Kochender Aether nimmt daraus alles Hydrobenzamid, beinahe alles Benzhydramid, den unbekannten Körper nebst einem geringen Antheil Azobenzoyl auf. Der Rückstand enthält bei Weitem den gröfsten Theil des letzteren und Benzoylazotid, die sich durch siedenden Alkohol scheiden lassen.

Das Azobenzoyl bildet ein weifses, glänzendes, geruchloses Pulver. Es ist im Wasser unlöslich und erfordert beinahe 100 Gewichtstheile kochenden Alkohol zur Auflösung. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich das Pulver als aus Krystallen von der Gröfse der Stärkekörnchen bestehend, deren Form abgeplattete verschobene Prismen oder sechsseitige unregelmäfsige Tafeln zu seyn scheinen. In höheren Temperaturen wird es unter Entwickelung von Blausäuregeruch und Hinterlassung von Kohle zerlegt. —

Die Zusammensetzung dieses Körpers scheint darauf hinzudeuten, als ob derselbe aus Benzoyl entstanden sey, in der Art, dass 3 Atome davon

Digitized by Google

sich mit 4 At. Ammoniak zu Azobenzoyl und Wasser zerlegen: $C_{42} H_{30} O_6 + N_4 H_{12} = C_{42} H_{30} N_4 + H_{12} O_6$. *J. L.*

Azoleinsäure. Von Laurent entdeckt. Zersetzungsproduct der Oelsäure durch Salpetersäure.

Formel: $C_{13} H_{26} O_4$.

Zusammensetzung (?) (Laurent).

		Berechnet.	Gefunden.
13 At. Kohlenstoff . . .	993,46	— 63,86	— 63,68
26 » Wasserstoff	162,00	— 10,30	— 10,71
4 » Sauerstoff	400,00	— 25,84	— 25,61
1 At. Azoleinsäure	1555,46	— 100,00	— 100,00.

Die ölige Flüssigkeit, welche, nach der Behandlung des Olivenöls mit Salpetersäure, auf letzterer schwimmend zurückbleibt, zeigt bei der Destillation für sich eine Zersetzung unter Schwärzung; gegen das Ende hin sublimirt eine weifse, wenig schmelzbare, pulverige Substanz.

Wird der ölige Rückstand mit Alkohol und Schwefelsäure gekocht, so erhält man eine Aethyloxydverbindung der Azoleinsäure. Bei Zersetzung derselben mittelst einer weingeistigen Auflösung von Kali und Zusatz von Salzsäure, scheidet sich Azoleinsäure ab; sie ist flüssig, ölartig, unlöslich in Wasser, löslich in kochender Salpetersäure und daraus wieder durch Wasser abscheidbar; durch sehr langes Kochen mit Salpetersäure wird sie in eine lösliche, krystallisirbare Säure verwandelt (Laurent). Die Zusammensetzung dieser Säure ist, da für ihre Reinheit keine Bürgschaft vorliegt, noch zweifelhaft.

Das nach der Behandlung von roher, bei der Fabrication der Stearinsäurekerzen abfallender, Oelsäure mit Salpetersäure zurückbleibende Oel ist, nach dem Waschen mit Wasser, klar, ziemlich dünnflüssig, von intensiv bitterem Geschmack. Es enthält mehre fette Säuren, deren eine, schon beim Erwärmen und Stehenlassen mit Alkohol, leichter noch bei Zusatz von Schwefelsäure, sich ätherificirt. Das Destillat dieser alkoholischen Flüssigkeit trübt sich mit Wasser, unter Abscheidung einer sehr geringen Menge eines deutlich nach buttersaurem Aethyloxyd riechenden, sehr flüchtigen Körpers. Dieser Körper hat, nach der Destillation und Stehenlassen über Chlorcalcium eine constante Zusammensetzung, die sich mit der von Laurent für die Azoleinsäure gefundenen, nicht vereinigen lässt. Beimischung einer unorganischen Säure bei der Destillation der alkoholischen Auflösung verursacht Schwärzung des Rückstandes und Bildung von gewöhnlichem Aether, Weinöl und schwefeliger Säure. (Bromeis). *J. L.*

Azot, (von *α privativum* und ζωὴ Leben) von Lavoisier gegebener Name für den Stickstoff (*s.* diesen). *P.*

Azotane. Synonym für Chlorstickstoff.

Azoth, alchemistischer Name für den Stein der Weisen (*Azoth philosophorum*) auch für das Quecksilberoxyd *per se*, besonders wenn ihm etwas Gold beigemengt war. *P.*

Azoture. Synonym für Stickstoffverbindung.

Azulminsäure, *acide azulmique.* — Mit diesem Namen bezeichneten Braconnot und Boullay den sich bei der freiwilligen Zersetzung des wässrigen Cyans und der Blausäure bildenden braunen Körper, der

Digitized by Google

sich auch beim Auflösen von Gusseisen in Salpetersäure, bei der Einwirkung der letzteren auf Indigo und des Kalis auf thierischen Leim erzeugen soll. Die in einer wässerigen Cyanlösung niederfallenden braunen Flocken sind leicht löslich in Alkalien und Essigsäure und bilden mit schweren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Nach dem Glühen hinterlassen sie Paracyan. Nach der Analyse von Pelouze und Richardson lässt sich die Zusammensetzung der braunen Materie durch die Formel $2\ N_2\ C_2 + H_2\ O$ ausdrücken, was einer Verbindung von 2 At. Cyan mit 1 Atom Wasser entspricht. Die Flüssigkeit, aus der sich der braune Körper abgesetzt hat, enthält Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Harnstoff und kleesaures Ammoniak (Wöhler) aufgelöst. Sättigt man wässeriges Ammoniak mit Cyangas, so geht in der Flüssigkeit, wiewohl in einer viel kürzeren Zeit, eine ähnliche Zersetzung vor, wie mit Wasser; es scheidet sich eine braune Materie ab, die eine gewisse Menge Ammoniak in chemischer Verbindung enthält; die auflöslichen Producte sind dieselben. Nach Johnston hat dieser braune Körper die Formel $C_6\ N_8\ H_{12}\ O_4 = C_6\ N_6\ O + N_2\ H_6 + H_6\ O_3$, wornach es eine wasserhaltige Ammoniakverbindung einer Säure, die dreimal so viel Cyan enthält als die Cyansäure mithin der ersten Oxydationsstufe des Radikals der Cyanursäure wäre. Beim Glühen dieses braunen Niederschlags erhält man Paracyan, Wasser und kohlensaures Ammoniak, welche Zersetzung sich leicht erklärt, wenn man erwägt, dass dieses Product als eine Verbindung von Cyan ($C_4\ N_4$) mit Ammoniak und Cyansäure sich betrachten lässt, von welchen letztere durch ihre Zersetzung mit 3 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak liefern kann.

Es ist nicht erwiesen, ob die aus der Einwirkung von Salpetersäure auf Gusseisen und Indigo, und von Kali auf Leim hervorgehenden Zersetzungsproducte mit den obigen braunen Materien etwas anderes mit einander gemein haben, als die Farbe und äufseren Eigenschaften. *J. L.*

Azurit. Synonym für Lazulith.

Azurstein s. Lasurstein.

B.

Babingtonit. Ein in chemischer Beziehung noch wenig bekanntes Mineral, welches nach Children Kieselsäure, Kalkerde, Eisen, Mangan und eine Spur Titan enthalten soll (*Pogg. Ann. V, p.* 159). *R.*

Bablah, Babulah. Hiermit bezeichnet man die aus Ostindien und vom Senegal, unter dem Namen Neb-Neb zu uns kommende Frucht der *Mimosa arabica* oder nach Andern *M. cinerea*. Sie bildet flache, gegliederte Hülsen, die meistens aus zwei bis vier, fast kreisrunden, drei bis sechs Linien breiten Fächern bestehen. Die Farbe an sich ist dunkel oder hellbraun, ein kurzer erdgrauer Filz überzieht die Schale. Jedes Fach enthält einen runden, braunen, glatten, sehr harten, holzigen, geschmacklosen Kern.

Das Bablah wird, in Verbindung mit Thonerde oder Eisenbeizen in der Kattundruckerei zur Hervorbringung verschiedener Nüancen von Rehfarben verwendet, welche Anwendung sich auf seinen Gehalt an Gallussäure, Gerbesäure und eines röthlichen Farbestoffs gründet. Die Farbenüancen fallen mit dem Kern anders als mit der Hülse aus. Ostin-

Digitized by Google

disches Bablah verliert beim Ausziehen mit kochendem Wasser 49, senegalsches 57 Procent. Es steht als Farbematerial den Galläpfeln nach.

J. L.

Bad. Die Wärme, welche zur Temperaturerhöhung irgend eines Körpers dienen soll, wird bei den verschiedenen Vorrichtungen in den Laboratorien und im praktischen Leben überhaupt, immer durch Verbrennung erzeugt. In der Art ihrer Verwendung oder ihrer Application schlägt man je nach dem Bedürfniss zwei wesentlich verschiedene Wege ein. Entweder wird der zu erwärmende Gegenstand unmittelbar dem Strome der durch die Verbrennung gebildeten Gasarten, also der Weingeistflamme, der Kohlenoxydgasflamme, der Kohle und der Flamme der gewöhnlichen Brennmaterialien ausgesetzt: oder es wird die Wärme derselben zuerst gewissen Medien mitgetheilt und von da aus auf jenen Gegenstand übertragen, also dieser mittelbar erwärmt. — Der erste Fall ist die Erhitzung auf freiem Feuer; mit dem Vortheil der raschen Einwirkung der Hitze verbindet er den Nachtheil der ungleichen Vertheilung derselben und die Schwierigkeit einer sicheren Regulirung der Temperatur. So können z. B. die Wände eines Gefäfses, welches nur theilweise von einer Flüssigkeit angefüllt ist, eine Temperatur annehmen, die leicht bis zum Zersetzungspunkte jener steigen kann. Bei Analysen ist die Genauigkeit des Resultats durch Aufwallen, Stofsen oder ähnliche Zufälle, wie sie die Anwendung des freien Feuers mit sich bringt, entschieden gefährdet. In Fällen also, wo man Ursache hat, bei dem Erhitzen von Stoffen eine möglichst gleichförmige Vertheilung der Wärme zu erzielen oder eine bestimmte Temperatur nicht zu überschreiten, um Zersetzung und Verlust jeder Art zu vermeiden, sucht man die angeführten Uebelstände auf dem zweiten Wege, durch mittelbare Erwärmung oder Anwendung der sogenannten Bäder zu umgehen. Die zu Bädern dienenden Media erfüllen theils beide Zwecke zugleich, theils nur den ersteren. In einem mit Sand angefüllten Gefäfse wird die Hitze, wenn dasselbe dem Feuer ausgesetzt wird, sich allmälig, höchst gleichförmig, aber langsam von Korn zu Korn fortpflanzen, ohne gerade auf einen gewissen Temperaturgrad beschränkt zu bleiben. Am zweckmäfsigsten werden diese sogenannten Sandbäder so eingerichtet, dass in einem gutziehenden Heerde die aus Braunkohlen, Steinkohlen oder Holz erzeugte Flamme, gegen den Boden eines flachen, in die Mauerung eingesetzten Gefäfses von Eisenblech anschlägt, welches man mit Sand gefüllt hat. Eiserne Schalen zur Aufnahme von Retorten u. s. w. sind als mobile Sandbäder auf gewöhnlichen Windöfen ebenfalls höchst brauchbar. — In Fällen, wo man auf freiem Feuer das Zerspringen der Gefäfse zu befürchten hat, was bei der ungleichförmigen Erwärmung und der daraus folgenden ungleichförmigen Ausdehnung des Glases u. s. w. nie mit Sicherheit vermieden werden kann, leistet das Sandbad wesentliche Dienste. Auch die Schwierigkeit der Regulirung der Temperatur ist durch die stetige und allmälige Fortpflanzung der Wärme, wie sie hier immer stattfinden muss, gröfstentheils gehoben. Anstatt des Sandes bedient man sich zuweilen noch anderer Substanzen, die übrigens ganz in derselben Art wirken; dies sind leichtflüssige Metalle und Oel. Zu den Metallbädern gebraucht man leichtflüssige Metalle und Legirungen im geschmolzenen Zustande. Was von dem Sande gilt, ist noch in viel höherem Grade von flüssigen Metallen wahr, weil in allen Punkten ihrer Masse genau ein und dieselbe Temperatur herrscht. Zugleich gestattet der meist sehr grofse Abstand des

Digitized by Google

Schmelzpunktes vom Verflüchtigungspunkte, die Anwendung der Metalle in dem ganzen Umfange der zwischenliegenden Temperaturen. Zinn, Blei, Wismuth sind anwendbar, eben so Quecksilber, bis zu einer Temperatur von 150° — 200°, über welche hinaus der Arbeitende den schädlichen Dämpfen ausgesetzt seyn würde. Vorzüglich bequem ist die von Darcet angegebene leichtflüssige Legirung aus 2 Wismuth, 5 Blei, 3 Zinn. Sie schmilzt bei 100° (noch früher bei Zusatz von Quecksilber) und erträgt eine der Weifsglühhitze nahekommende Temperatur, ohne Dämpfe zu entwickeln. Für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der angeführten Metalle, wendet man mit Vortheil Oel, z. B. das Leinöl zum Oelbad an, welches bei der gewöhnlichen Temperatur flüssig und erst bei 300° ungefähr zersetzt wird. Um die Metall- oder Oelbäder mit mehr Sicherheit zu gebrauchen, befindet sich ein in das Bad eingetauchtes Thermometer angebracht, welches man während des Gebrauchs beobachtet.

So vollkommen man auf die angeführte Weise zu einer gleichmäfsigen Erwärmung gelangt, so wenig zureichend ist dieselbe dagegen, wenn es sich darum handelt, einen bestimmten Temperaturgrad nicht zu überschreiten. Flüssigkeiten von mehr oder weniger hohem Siedepunkt, so wie Salzlösungen, sind die Media, zu deren Anwendungen man alsdann schreitet. Bekanntlich findet über den Siedepunkt einer Flüssigkeit hinaus, keine weitere Temperaturerhöhung Statt; alle ihr weiterhin zukommende Wärme, wird lediglich zur Dampfbildung verwendet, indem sie die Anziehung der einzelnen Theile überwindet. Ist im Wasser z. B. ein Körper in Auflösung, so muss aufserdem noch die Anziehung dieses zur Flüssigkeit überwunden werden, es erfolgt mithin Erhöhung des Siedepunktes, die bei verschiedenen Salzen sehr verschieden ausfällt. Es siedet:

Aether	bei	35°,66 C.
Alkohol	»	78°,40 »
Wasser	»	100°,00 »

eine gesättigte Auflösung von

Schwefelsaurem Natron	bei	100°,7 »
Alaun	»	101°,0 »
Essigsaurem Blei . .	»	102°,0 »
Chlorsaurem Kali . .	»	104°,2 »
Chlorbarium . . .	»	104°,4 »
Borax	»	104°,4 »
Schwefelsaurem Natron	»	104°,6 »
Chlorkalium . . .	»	108°,3 »
Kochsalz	»	108°,5 »
Salmiak	»	114°,4 »
Neutralem weinsaurem Kali	»	114°,7 »
Kalisalpeter	»	115°,9 »
Chlorstrontium . .	»	117°,9 »
Natronsalpeter . . .	»	121°,0 »
Chlorsaurem Kali . .	»	135° »
Salpetersaurem Kali .	»	151° »
Chlorcalcium . . .	»	179°,5 »
Salpetersaurem Ammoniak	»	180°,0 »
Chlorzink	gegen	300° »
Engl. Schwefelsäure .	»	336° »

Durch Vermischen zweier Salzlösungen oder durch Verdünnen einer

Digitized by Google

concentrirten Lösung mit Wasser erhält man leicht Bäder von jeder zwischen den angegebenen liegenden Temperatur. Die häufigste Anwendung findet das Wasserbad oder eigentlich Dampfbad; setzt man zwei Gefäfse über einander, wovon das untere Wasser enthält, so wird das obere und sein Inhalt eine constante Temperatur von 100° erfahren. Da man sich des Wasser- oder Marienbades in der Regel zum Trocknen von Substanzen oder Verdampfen von Flüssigkeiten bedient, besonders wässriger Lösungen, so findet hierbei der Missstand Statt, dass schon von dem Bade selbst aus die Atmosphäre mit Wasserdampf gesättigt, folglich zum Trocknen u. s. w. untauglich gemacht wird. Es lässt sich dieser Umstand leicht durch Anbringen eines Rohrs, welches den Dampf aus dem Boden wegleitet, und dampfdichtes Anpassen des oberen Gefäfses auf letzteres beseitigen. Zuweilen ist es bequem, anstatt des Wassers nur Dampf zu benutzen, ein Princip, welches, abgesehen von seiner industriellen Bedeutung, in dem für Laboratorien bestimmten sogenannten Beindorf'schen Apparat (s. d. Art.), eine sehr glückliche Anwendung gefunden hat. Unter allen Formen der Bäder ist die von Gay-Lussac angegebene, vorzugsweise zum Trocknen von Substanzen bestimmte, bei Weitem die zweckmäfsigste. Ein solches Bad besteht aus zwei concentrisch in einander befestigten kupfernen Kasten, deren Fugen sämmtlich hart gelöthet sind. Der äufsere hat etwa 10″ bis 12″ im Würfel, der andere 1″ bis 2″ weniger, so dass ein entsprechender Zwischenraum bleibt, welcher mit Wasser (für höhere Temperaturen mit Oel oder Chlorzink) angefüllt wird und von allen Seiten geschlossen ist, mit Ausnahme zweier Tubulus, wovon einer zum Auffüllen, ein anderer zum Einsenken des Thermometers dient. Der innere Kasten ist zur Aufnahme der zu trocknenden Materien bestimmt und von fünf Seiten von der Flüssigkeit umgeben; an der sechsten geht er bis zum äufseren durch, ist offen und durch eine Thür verschliefsbar. Beim Gebrauch wird der ganze Apparat über Feuer gesetzt, und dieses im Falle des Oelbades gemäfsigt oder entfernt, wenn das Thermometer die gewünschte Temperatur zeigt. *J. L.*

Badeschlamm. Wegen der Eigenschaft des Schlammes, einen eigenen Reiz auf der Haut hervorzubringen, wendet man ihn an manchen Orten zum Baden an. Die Art seiner Entstehung deutet im Allgemeinen auf eine grofse Uebereinstimmung seiner Bestandtheile mit denen der Dammerde. So giebt Lampadius in dem Badeschlamm von Kleinschirma bei Freiberg an: Unzerstörte Pflanzenfaser 4,32 Procent; quellsaure Kalkerde 1,33; quellsaure und quellsatzsaure, so wie huminsaure Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxydul 6,02; Humin 2,01; kohlensaure Kalkerde 1,23; Granitsand 2,12; Wasser 82,06.

R. Brandes hat den Marienbader Badeschlamm untersucht, und in 1000 Th. des bei 100° getrockneten Schlammes gefunden: Erdharz 4; Erdwachs (Ozokerit ähnlich) 5; braunes Harz 56; in Wasser und Weingeist lösliches Extract 40; nur in Wasser lösliches Extract 46; braunen, in Chlorwasserstoffsäure auflöslichen Farbestoff 100; Huminsäure 451; Pflanzenfaser 190; schwefelsaures Eisenoxydul 14; Gips 10; salzsaure Thonerde 6; phosphorsaurer Kalk 20; Sand 25; Schwefel 1; Feuchtigkeit und Verlust 32 Theile. Der Schwefelgehalt lässt sich nicht genau angeben, und beim Erhitzen des Badeschlammes mit Wasser entwickelt sich anhaltendes Schwefelwasserstoffgas (*Archiv der Pharmacie XVII.* 84.).

Eine Untersuchung des Badeschlammes von Nenndorf verdanken wir

Digitized by Google

Wöhler, welcher indessen bemerkt, dass es bei der zusammengesetzten Natur und der fortschreitenden Veränderung des Schlammes nicht möglich sey, seine Bestandtheile einzeln und in dem richtigen Verhältnisse anzugeben. Der Nenndorfer Schlamm ist schwarzgrau, und hat die Consistenz eines gleichförmigen Breies. Er riecht stark nach Schwefelwasserstoffgas, und hinterlässt nach dem Eintrocknen eine graue erdige Masse, die beim Erhitzen an der Luft anfangs mit Flamme verbrennt, und ähnlich wie verbrennender Torf riecht; er verliert dabei etwa 36 Proc. an Gewicht, und liefert einen hellgrauen Rückstand, welcher die gewöhnlichen unorganischen Bestandtheile der Dammerde und die Salze der Schwefelquellen enthält. Der Schlamm enthält Kohlensäure, und vielleicht eine gröfsere Quantität Schwefelwasserstoffgas als die Quellen selbst. Jedenfalls enthält er ein Sulfhydrat, denn, wenn nach längerem Kochen kein Schwefelwasserstoffgas mehr entweicht, so beginnt die Entwicklung auf Zusatz einer Säure von neuem. Aufserdem enthält der Schlamm aber freien Schwefel. Seine humusartigen Bestandtheile lassen sich durch kaustisches Kali ausziehen; auch die Gegenwart der Quellsäure lässt sich darthun. Bei der trockenen Destillation verhält er sich merkwürdigerweise, wie eine sehr stickstoffreiche, organische Substanz. Die flüssigen Destillationsproducte enthalten kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Auch bei der Behandlung des Schlammes mit Kalilauge zeigt sich eine lange anhaltende Ammoniakentwicklung, als Beweis eines Stickstoffgehalts, und da dies schon beim Befeuchten mit Kali augenblicklich der Fall ist, so lässt dies zugleich auf die Gegenwart von Ammoniaksalzen schliefsen, welche im Schlamme präexistirten. Salpetersaure Salze liefsen sich nicht entdecken; auch war schon an und für sich ihr Vorhandenseyn durch die Bildungsweise des Schlammes wenig wahrscheinlich. (*Ann. der Pharmacie XVII.* 312.)

Nach Simon ist der Badeschlamm von Gleifsen in der Neumark eine junge Braunkohle, welche auf einem mächtigen Braunkohlenlager aufliegt; er stellt eine feuchte schwarze Masse dar, welche sich fettig anfühlt, aber keinen besonderen Geruch oder Geschmack besitzt. Er absorbirt eine grofse Menge atmosphärischer Luft, wenn man ihn im frischen Zustande der letzteren aussetzt; beim Trocknen verliert er 64,5 Procent am Gewicht; beim stärkeren Erhitzen riecht er aromatisch, bernstein- und steinölartig, dann wie erhitztes Fett, und nach dem Verbrennen lässt er nahe 14 Procent einer röthlichen Asche zurück, welche zur Hälfte aus Eisenoxyd besteht, und aufserdem noch Kieselsäure, Thonerde, schwefelsaure Kalkerde, so wie aufserdem kleine Mengen Kalkerde, Talkerde, Kali und Natron, an Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure gebunden. Aether und Alkohol ziehen aus dem Schlamme eine gelbe wachsartige Masse, welche theils aus einer Art Bergtalg, theils aus einem bernsteinähnlichen Harze besteht. Durch Digestion des Schlammes mit Kalilauge, erhält man eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche Humussäure, Quellsäure und Quellsatzsäure enthält. An in Wasser löslichen Substanzen enthält der trockene Schlamm 2 Procent, und durch einen annähernden Versuch wurden 0,5 Procent Schwefelkies darin gefunden. Das Resultat aller Versuche von Simon war, dass der feuchte Schlamm in 1000 Th. enthält: Humussäure, Quell- und Quellsatzsäure 255,7; Bergtalg 21,3; Harz 17,75; Eisenoxyd 23,31; Kieselsäure 7,04; Thonerde 6,01; schwefelsauren Kalk 5,1; Chlorcalcium 0,64; phosphorsauren Kalk 1,09; schwefelsaure Talkerde 0,34; Talkerde 0,5; Chlornatrium 0,84; schwefelsaures

Digitized by Google

Kali 1,32; Manganoxyd 0,05; Schwefeleisen 1,77. Ferner an Quell- und Quellsatzsäure gebunden: Eisenoxyd 0,23; Kalkerde 0,15; Talkerde 0,05; Thonerde 0,05; Wasser 645 (*Journ. f. pract. Chemie XIX*). *R.*

Badeschwamm. Die Hauptmasse des Badeschwammes (*Spongia officinalis Linn.*), eines nach neueren Ansichten, wegen schwacher Aeufserungen thierischen Lebens, den Zoophyten beigezählten Meeresprodukts, besteht aus einer besonderen Art von Hornsubstanz, welche beim Erhitzen verkohlt, indem sich brennbare Gasarten entwickeln. Von mäfsig starker Salpetersäure wird sie gelb gefärbt, ohne bedeutende Veränderung ihrer äufseren Eigenschaften. In Kalilauge löst sie sich nach längerer Digestion bis auf einen schleimigen Rückstand auf, und Chlorwasserstoffsäure fällt aus der alkalischen Flüssigkeit einen weifsen flockigen Niederschlag. Schon längst hat man in der Medizin den verkohlten Schwamm, *Carbo spongiae*, als Mittel wider den Kropf u. s. w. angewendet, jedoch erst später gefunden, dass seine Wirksamkeit auf einem Jod- und Bromgehalt beruht. **Winkler, Ragazzani**, besonders aber **Herberger** untersuchten ihn; der Letztere fand: Kohle 38,2428, kohlensaure Kalkerde 26,664, Kieselsäure 9,492, Eisenoxyd 8,5772, kohlensaure Talkerde 3,868, phosphorsaure Kalkerde 3,8, schwefelsaure Kalkerde 6,64, Chlorcalcium 9,7376, Jodkalium 1,16, Bromkalium 0,702, und Spuren von Kupferoxyd. **Preuss** erhielt von dem Schwamm beim Verkohlen in einem bedeckten Tiegel 34,38 Procent Kohle, worin er 11,2 Procent Chlornatrium, 10,32 kohlensaure Kalkerde, 1,64 schwefelsaure Kalkerde 3,5, phosphorsaure Kalkerde, 0,47 Talkerde, 2,87 Eisenoxyd, 2,14 Jodnatrium und 0,76 Bromnatrium auffand. Bei der Destillation mit Wasser liefert der Schwamm, nach **Sommer**, ein von Jod freies Destillat, während das Wasser in der Retorte auflösliches Jodmetall enthält. Wird der so behandelte Schwamm ausgewaschen und verkohlt, so erhält man eine andere Quantität Jodür, welches wahrscheinlich erst bei dem Verkohlen aus einer unlöslichen Verbindung durch Austausch des Metalls entsteht. Aus 12 Unzen, welche schwach geröstet worden, erhielt **Sommer** 14 Gran Jod, und aus derselben Menge verkohlten Schwammes 19 Gran. Die in den Schwämmen enthaltenen Steine bestehen nach **Bley** aus: 48,4 kohlensaurer Kalkerde, 39,4 kohlensaurer Talkerde, 2,7 Eisenoxyd, 0,35 Chlorophyll; 3,5 in Wasser löslicher Pflanzensubstanz und Salze, und 5,58 Wasser (und Verlust). (*Hornemann, Untersuchung des Meerschwammes, im Berliner Jahrbuch f. d. Pharm.* 1828, *II.* 199; *Bley in Trommsdorffs Journ. XXVI*, 2, 287; *Sommer in d. Ann. der Pharm. Bd.* 12, *S.* 338). *R.*

Baikalit, synonym mit **Diopsid**. S. **Augit**.

Baldrianäther s. baldriansaures Aethyloxyd, Art. **Baldriansaure Salze**.

Baldrianöl (*Ol. Valerianae aethereum*). Durch Destillation der Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis L.*) mit Wasser, auf dem Destillate schwimmend, erhalten. Frisch bereitet ist es schwach gelblich oder grünlich, mit der Zeit färbt es sich braun. Es reagirt stark sauer, ist ein Gemenge von Baldriansäure (siehe diese) und einem indifferenten Oele. Zur Gewinnung dieses letztern wird das rohe Baldrianöl mit Wasser und Talkerde oder kohlensaurer Talkerde geschüttelt und das Gemisch destillirt. Baldriansaure Talkerde bleibt zurück. Das indifferente Oel destillirt mit dem Wasser über. Es enthält keinen Sauerstoff und hat

Digitized by Google

die Zusammensetzung der übrigen sauerstofffreien Oele, seine Formel ist nemlich $C_{10} H_{16}$ (Siehe ätherische Oele). Der Gehalt des Baldrianöls an Säure und indifferentem Oele ist sehr verschieden, und hiernach wird auch das specifische Gewicht desselben verschieden sein müssen. Trommsdorf fand dasselbe bei 25° = 0,934. Brandes und Roth fanden es 15,6 C. = 0,966. *O.*

Baldriansäure (*Acidum valerianicum, Acide valerianique*) Formel: $C_{10} H_{18} O_3$ (Ettling). Zeichen: $\overline{V}$. Atomgewicht: 1176,68.

10 At. Kohlenstoff	764,37	64,9568
18 At. Wasserstoff	112,31	9,5446
3 At. Sauerstoff	300,00	25,4956
	1176,68	100,0000

Von Grote entdeckt; Trommsdorff hat sie und ihre Salze näher untersucht.

Vorkommen und Bildung. Fertig gebildet in dem ätherischen Oel der Baldrianwurzel; sie kann nach Dumas künstlich mit allen ihren Eigenschaften aus dem Fuselöl der Kartoffeln erzeugt werden, wenn dieses mit überschüssigem Kalihydrat gelinde erwärmt wird; unter Entwickelung von Wasserstoffgas verwandelt es sich in baldriansaures Kali. Das Fuselöl ist ein dem Alkohol in seinem Verhalten ähnlicher Körper; die Baldriansäure entspricht der Essigsäure. Beim Hinzutreten des Sauerstoffs von 1 At. Wasser und Entwickelnng von 4 At. Wasserstoff entsteht aus 1 At Fuselöl 1 At. wasserfreie Baldriansäure. $(C_{10} H_{20} O_2 + H_2O) - H_4 = C_{10} H_{18} O_3$.

Man kennt die Baldriansäure nur in Verbindung mit Wasser oder mit Basen.

Baldriansäurehydrat = $C_{10} H_{20} O_4 = \overline{V} + aq$, $\overline{V}_h$; Atomgewicht: 1289,166 (Ettling).

10 At. Kohlenstoff	764,37	59,29	1 At. Baldriansäure	1176,67	91,27
20 At. Wasserstoff	124,79	9,68	1 At. Wasser	112,48	8,83
4 At. Sauerstoff	400,00	31,03			
$\overline{V}_h$ =	1289,16	100,00		1289,16	100,00

Darstellung. Baldrianwurzel (die der cultivirten Pflanze ist besonders reich an Säure) wird mit Wasser so lange destillirt, als das Uebergehende noch saure Reaction zeigt. Von dem Destillate wird das darauf schwimmende *Oleum Valerianae* der Officinen zur Benutzung als Arzneimittel abgenommen, das stark saure Wasser mit Natronlauge oder mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Talkerde und zwar bei Anwendung der letzteren beiden, unter Erwärmen neutralisirt, dann bei mäfsiger Temperatur verdampft. Beim Verdampfen scheidet sich eine, aus dem aufgelösten Baldrianöle entstehende harzige Substanz aus. Man trennt diese bei geeigneter Concentration durch Filtriren und verdampft hierauf die Lauge weiter bis zur dicklichen Consistenz. Sie wird dann in eine Retorte gegeben, eine der angewandten Menge der Base entsprechende Menge von Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, zugesetzt, und destillirt. Das Destillat besteht aus 2 Schichten, die obere ist wasserhaltige Baldriansäure, die untere mit Baldriansäure gesättigtes Wasser.

Die wasserhaltige Säure wird bei gelinder Wärme rectificirt, es geht

Digitized by Google

zuerst eine wässerige milchichte Flüssigkeit über, und der Siedpunkt steigt fortwährend; sobald das Uebergehende klar ist und der Siedpunkt nicht mehr steigt, wechselt man die Vorlage, das nun Uebergehende ist Baldriansäurehydrat.

Will man auch die im abgenommenen Baldrianöle enthaltene Säure gewinnen, so schüttelt man dasselbe mit erwärmtem Wasser und kohlensaurer Talkerde und destillirt; indifferentes Baldrianöl (siehe Baldrianöl) und Wasser gehen über; aus dem Rückstande, welcher die baldriansaure Talkerde enthält, wird die Säure, wie vorhin gezeigt, durch Destillation mit Schwefelsäure geschieden und durch Rectificiren von dem nicht chemisch gebundenen Wasser befreit.

Aus Kartoffelfuselöl wird die Baldriansäure nach Dumas und Stafs dargestellt, indem 1 Th. Kartoffelfuselöl und 10 Th. eines Gemenges von gleichen Theilen Kalihydrat und gebranntem Kalk in einem verschliefsbaren Glasgefäfs einer Temperatur von 170° so lange ausgesetzt wird, als sich noch Wasserstoffgas entwickelt. Man lässt das Gefäfs im verschlossenen Zustande erkalten, benetzt die Masse mit Wasser (im trockenen Zustande an die Luft gebracht, erhitzt sich die Masse, entzündet sich und brennt wie Zunder; Dumas und Stafs), setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure im schwachen Ueberschuss hinzu, bringt die ganze Masse in eine Retorte und destillirt, so lange Baldriansäure übergeht. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt, zur Trockene abgedampft und aus dem erhaltenen Rückstand von baldriansaurem Natron die Säure, wie oben erwähnt, oder durch Destillation mit wässeriger Phosphorsäure abgeschieden.

Eigenschaften. Die Baldriansäure bildet zwei Hydrate. Aus der concentrirten wässerigen Lösung von einem ihrer Salze durch eine stärkere Säure abgeschieden, enthält sie 3 At. Wasser, von denen sie 2 At. verliert, wenn sie für sich der Destillation unterworfen wird. Man erhält im Anfang reines Wasser, welches später milchig wird, zuletzt kommt reines farbloses Baldriansäurehydrat.

Das Baldriansäurehydrat ist eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit von durchdringendem, eigenthümlichem, etwas saurem Geruch nach Baldrianwurzeln; es besitzt einen scharfen, sauren, stechenden, in der wässerigen Auflösung hintennach süfslichen Geschmack, macht auf der Zunge einen weifsen Fleck, wird bei — 21° nicht fest, und löst sich in 30 Th. Wasser von 12° C. Das spec. Gew. des Baldriansäurehydrats ist 0,937 (Dumas), 0,944 (Trommsdorff); es siedet bei 175° (Dumas), (das wasserhaltige?) bei 132° (Trommsdorff); es ist entzündlich, brennt mit rufsender Flamme. Das spec. Gew. seines Dampfes ist 3,55 (Dumas und Stafs). Das zweite Hydrat der Baldriansäure, $\overline{V} + 3$ aq. zerlegt bei der Destillation das Chlorcalcium; es mischt sich in jedem Verhältniss mit Aether, Alkohol und Eisessig; nicht mischbar (das zweite Hydrat?) mit Terpentin- und Olivenöl; es löst Jod und Campher auf. Wird durch Schwefelsäurehydrat braun, durch Kochen mit Salpetersäure dem Anschein nach nicht verändert; durch Chlor wird es in Chlorvalerosin- und in Chlorvalerisin-Säure (siehe diesen Artikel) verwandelt.

Baldriansaure Salze. — Die baldriansauren Salze sind gröfstentheils löslich, sie besitzen einen schwachen Geruch nach Baldriansäure und einen stechenden, hintennach süfslichen Geschmack.

Digitized by Google

Zusammensetzung der analysirten baldriansauren Salze.

	Atomgewicht.	Säure.	Base.
$\overline{V}$ + AeO	1644,82	71,54	28,46
$\overline{V}$ + AgO	2628,29	44,77	55,23
$\overline{V}$ + BaO	2133,56	55,15	44,85
$\overline{V}$ + CaO	1532,70	76,50	23,50
$\overline{V}$ + KaO	1766,59	66,26	33,74
$\overline{V}$ + NaO	1567,57	74,77	25,23

Baldriansaures Ammoniak erhält man durch Sättigung der Säure mit trocknem Ammoniakgas; es ist weifs, federartig krystallisirt, verliert in der wässerigen Auflösung abgedampft Ammoniak und wird sauer.

Baldriansaures Aethyloxyd, $\overline{V}$, AeO. (Otto. Grote.) Unterwirft man eine mit Schwefelsäurehydrat versetzte Auflösung von Baldriansäure oder eines baldriansauren Salzes in Alkohol der Destillation und setzt dem Destillate Wasser zu, so scheidet sich eine reichliche Menge Baldrianäther ab, den man auf gewöhnliche Weise reinigt. Das baldriansaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von durchdringendem Obst- und Baldriangeruch; sein spec. Gewicht im flüssigen Zustande ist, bei 13°, 0,894, im Dampfzustande 4,534 (Otto); er ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol, Aether und Oelen mischbar.

Baldriansaures Amyloxyd, Valerianaldehyd. — Entdeckt von Dumas und Stafs. Dieser Körper, dessen Constitution ungewiss ist, scheidet sich als ölartige, neutrale Flüssigkeit aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat, Baldriansäurehydrat und saurem chromsaurem Kali ab. Seine Analyse gab für 100 Th.: 69,6 — 69,7 — 70,6 Kohlenstoff, 11,6 — 11,5 — 11,7 Wasserstoff, 18,5 — 18,8 — 17,7 Sauerstoff (Dumas und Stafs), was mit der Formel $C_{20} H_{40} O_4 = C_{10} H_{18} O_3 + C_{10} H_{22} O$ übereinstimmt. Das spec. Gew. seines Dampfes wich von dieser Formel ab. Dieser interessante Körper scheint ebenfalls durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kartoffelfuselöl gebildet zu werden (Dumas und Stafs). Durch Behandlung mit Kalihydrat in der Wärme wird er unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Baldriansäure verwandelt.

Baldriansaures Kali und Natron, $\overline{V}$, KO und $\overline{V}$, NaO, sind leicht löslich, zerfliefslich, schwer krystallisirbar.

Baldriansaurer Kalk und Baryt, $\overline{V}$, CaO und $\overline{V}$, BaO (Trommsdorf, Ettling) sind leichtlöslich, krystallisirbar, an der Luft unveränderlich, in Alkohol sehr schwerlöslich, leichter in wässerigem Weingeist. — Baldriansaure Bittererde, $\overline{V}$, MgO; verwitternde, weifse Nadeln. — Mit Bleioxyd bildet die Baldriansäure ein neutrales und ein basisches Salz. — Das Kupfersalz ist nach der Formel $\overline{V}$, CuO zusammengesetzt (Ettling).

Baldriansaures Silberoxyd, $\overline{V}$, AgO (Ettling, Dumas). Dieses Salz erhält man als krystallinischen Niederschlag, wenn mäfsig concentrirte Lösungen von baldriansaurem Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd mit einander gemischt werden. Es ist in warmem Wasser löslich und krystallisirt daraus bei gelindem Verdampfen in feinen silberglänzenden Blättchen.

Digitized by Google

Quecksilberoxyd, in Baldriansäurehydrat getragen, löst sich darin zu einem rothen, durchsichtigen Oel auf, was in der Kälte erstarrt. Mit Wasser gekocht lässt die Flüfsigkeit beim Erkalten zarte, weifse Nadeln fallen, und es bleibt beim Abdampfen der Mutterlauge eine rothe, in Wasser unlösliche, in Baldriansäure lösliche, unbekannte Verbindung.

Ballon, ein kugelförmiges Glasgefäfs, mit mehr oder weniger kurzem und weitem Halse. Sie dienen entweder als Vorlagen bei Destillationen oder zur Abwägung von Gasarten. Im ersten Fall unterscheiden sie sich von den **Glaskolben** nur durch beträchtlichere Gröfse und kürzeren Hals. Im letzteren Fall ist der kurze Hals zugleich von geringer Weite und mit einem Hahne versehen, der bisweilen noch ein schraubenförmiges Ansatzstück hat, um den Ballon mit anderen Apparaten luftdicht verbinden zu können. Zu gewissen Zwecken haben die Ballone aufser dem Halse noch eine oder die andere Oeffnung, die man **Tubulaturen** nennt, und entweder durch Glasstöpsel oder Pfropfen verschliefst. Letztere nehmen dann in der Regel noch Glasröhren auf, um entweichende Gase dadurch fortzuführen. *P.*

Balsame sind in der Natur vorkommende Gemische von ätherischen Oelen und Harzen, denen grofsentheils ein Gehalt von Benzoesäure oder Zimmtsäure eigenthümlich ist. In Frankreich ist die Anwesenheit dieser Säure ein nothwendiges Unterscheidungszeichen der Balsame, in der Art, dass man dort selbst feste Harze, wie das Benzoeharz, zu jenen rechnet, in Teutschland dagegen sind flüssige Gemische obiger Bestandtheile darunter begriffen. Die Balsame sind honigdicke sehr consistente Flüssigkeiten von ausgezeichnetem starken Geruch und brennend aromatischen Geschmack, die an der Luft unter allmählicher Verdunstung ihres ätherischen Oels mit der Zeit zähe und endlich fest werden. Ohne Ausnahme sind die Balsame Erzeugnisse der südlichen Himmelsstriche, wo sie theils von selbst, theils durch Einschneiden aus den verschiedenen Gewächsen gewonnen werden. Bei der Destillation liefern sie ätherisches Oel, Benzoesäure, und hinterlassen Harz, je nach den Bestandtheilen.

Im Gegensatz mit den eben beschriebenen »**natürlichen Balsamen**« nennt man in der Pharmazie »**künstliche Balsame**« gewisse Gemische, welche übrigens mit jenen kaum mehr als die Consistenz gemeinschaftlich haben. Es gehören hierher einige Harzsalben, einige gemengte Fettsalben und die Lösungen des Schwefels in fetten Oelen, z. B. *Balsamum sulphuris* u. a. — *J. L.*

Balsam de Mecca, Mekkabalsam, *Opobalsamum, balsamum verum*, s. *gileadense* wird aus einem strauchartigen Gewächs (*Amyris gileadensis* L., *Balsamodendron gileadense. Kunth*) in einigen Theilen Arabiens gewonnen. Die feinere Sorte ist der von selbst ausfliefsende, der im Handel in bleiernen Flaschen vorkömmt und fast nur in dem Orient verwendet wird. Er ist anfangs von geringer Consistenz, wenig gefärbt und höchst angenehmen gemischten Geruch. Die zweite Sorte, die man vermittelst Wasser aus dem Holz und den Zweigen durch Sieden gewinnt, ist von geringem Werth, weniger feinem Geruch und gefärbter. An der Luft verändert sich der Mekkabalsam, wird nach und nach dickflüssiger und trocknet zuletzt vollkommen ein. Seines hohen Preises und der Verfälschung mit anderen Balsamen wegen ist von einer

Digitized by Google

Anwendung kaum die Rede, in seiner Wirkung ist er hingegen dem Copaivabalsam höchst ähnlich. — *J. L.*

Balsam de Tolu, Tolubalsam, wird nach *A. Richard* aus *Myrospermum toluiferum*, einem südamerikanischen Baum erhalten, soll aber nach anderen Angaben von ein und demselben Baum, wie der Peruvianische Balsam abstammen, indem der Unterschied in verschiedenem Standort, Einsammlungszeit etc. liegt. Der frische Tolubalsam hat die Consistenz von Terpentin, ist hell- bis goldgelb von Farbe und heifst weifser Tolubalsam; der schwarze hingegen ist der ältere, mehr gefärbt, roth ins braungelbe und zäher. Sein Geruch ist gewürzhaft nach Jasmin oder Citronen, sein Geschmack brennend süfslich. Man erhält ihn im Handel von wechselnder Consistenz, oft ganz trocken in irdenen Flaschen, Kürbisschaalen und zum Theil in den Schaalen der amerikanischen Wallnuss. — Früheren Angaben zufolge (nach Hatchett und Planche) soll der Tolubalsam Benzoesäure enthalten, neuerdings hat aber Fremy das Gegentheil erwiesen und dargethan, dass gerade dieser und der Peruvianische Balsam sich durch Abwesenheit der genannten Säure von den übrigen Balsamen unterscheiden. Nach diesem Chemiker ist der Tolubalsam aus denselben Bestandtheilen gemengt, wie der Perubalsam, nemlich einem Harz (70,8 Kohlenst., 6, 1 Wasserstoff 23, 1 Sauerst.), einem eigenthümlichen ölartigen Körper, dem Cinnamein (54 C. 52 H 8 O) und darin präexistirender Zimmtsäure; der Unterschied beider liegt in der längern Einwirkung der Luft, die der Tolubalsam erfahren hat, oder der letztere ist durch die oxydirende Einwirkung der Atmosphäre veränderter Perubalsam. In der That enthält das Harz jenes mehr Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniss wie im Wasser. Bemerkenswerth ist die Reaction der Schwefelsäure auf das Tolubalsamharz, welche damit eine schön rothe Färbung hervorbringt, sowie die geringere Schmelzbarkeit desselben dem Perubalsamharz gegenüber. — Der Tolubalsam verharzt merklich langsamer als der Peruvianische. —

Verfälschungen sind häufig, besonders mit feinen Terpentinsorten, Storax u. s. f. — Seine Anwendung ist sehr beschränkt; aufser zu Parfümerien dient er in der Pharmazie zur *tinctura* und *syrupus balsami de Tolu* und Brusttäfelchen. *J. L.*

Balsam, peruvianischer, *balsamum peruvianum, balsamium indicum.* — Stammt aus einem peruanischen Baum, *Myrospermum pedicellatum Lam.* (*Myroxylon peruiferum* L.) und ist seit 1580 (durch Monardes) in Europa bekannt. Ursprünglich unterscheidet man zwei Arten von Perubalsam, nemlich den weifsen *bals. peruv. album*, den man für den freiwillig ausgeflossenen, und den schwarzen, *bals. peruv. nigrum*, den man für den durch Auskochen erhaltenen hält. Bei uns ist der letztere allein gebräuchlich. In Masse ist er undurchsichtig, tiefrothbraun aber klar, in dünnen Schichten dagegen durchsichtig und von hellerer Farbe; seine Consistenz ist der des Syrups ähnlich, ohne dass er zähe erscheint. Sein Geruch kommt dem der Vanille am nächsten, erinnert dabei an Storax, ohne so angenehm zu seyn als erster. Der Geschmack des Balsams ist anfangs scharf, reizend und bitterlich, hintennach aber anhaltend kratzend. Das sp. Gew. beträgt 1,15. — An der Luft trocknet er allmählich ein, ohne von seinem Oel durch Verdunsten zu verlieren. — Absoluter Alkohol lässt sich damit in allen Verhältnissen mischen,

Digitized by Google

ebenso Weingeist von 85—70 pCt., welche ihn beide mit Hinterlassung von einem Antheil schwerer löslichen Harzes auflösen. In Aether ist er zum Theil, in Terpentinöl wenig, in Mandelöl aber zur Hälfte löslich.

Fremy hat in einer besondern Untersuchung über die Balsame nachgewiesen, dass der Perubalsam, gegen die frühere Ansicht, frei ist von Benzoesäure, dagegen fertig gebildete Zimmtsäure und ausserdem mehrere Harze und eine eigenthümliche ölartige Materie, das Cinnamein enthält. Die Krystalle, die man sich häufig nach langem Stehen aus dem Balsam absetzen sieht, sind nichts anders als jene Säure. Das Cinnamein ist, seinen Eigenschaften nach, mehr den fetten, als den ätherischen Oelen verwandt, es destillirt indessen bei einer Temperatur von ungefähr 300° zum grofsen Theil unverändert über. Hieraus erklärt sich die Unmöglichkeit, aus dem Perubalsam mit Wasser durch Destillation ein Oel zu erhalten, sowie der hohe Siedepunkt des Balsams selbst.

Mit Kali behandelt, verwandelt sich das Cinnamein in Zimmtsäure, mit Schwefelsäure aber unter Aufnahme von Wasser in ein Harz. Zu den angeführten Bestandtheilen gesellt sich zuweilen noch ein vierter, von Fremy *Metacinnamein* genannt, der, obgleich nicht immer vorhanden, dennoch in Bezug auf die Zusammensetzung des Balsams eine wesentliche Rolle spielt. Das Metacinnamein, seiner Zusammensetzung nach mit dem Cinnamylwasserstoff identisch, verwandelt sich durch die Einwirkung der Luft in Zimmtsäure. Daher die Anwesenheit der letztern im Perubalsam und das Verschwinden des erstern nach vollendeter Einwirkung der Luft. Was das im Balsam vorhandene Harz betrifft, so ist es mit dem aus Cinnamein erhaltenen seiner Zusammensetzung nach gleich und es ist hiernach wahrscheinlich, dass dasselbe aus Cinnamein, mehr oder weniger mittelbar durch Aufnahme von Wasser entsteht.

Das Verhalten seiner Bestandtheile berechtigt hinreichend zur Annahme, dass die Zimmtsäure in dem Balsam nicht ursprünglich enthalten, sondern ein Oxydations-Product von Metacinnamein ist, welches als anfänglicher Bestandtheil in dem Maafse abnimmt, in welchem die Säure sich bildet, und endlich ganz verschwindet. Auf ähnliche Weise möchten die Harze ebensoviele Produkte der Wasseraufnahme des Cinnameins seyn.

Nach Stoltz und Wernher trennt sich beim gelinden Erwärmen von 2 Vol. Perubalsam mit 3 Vol. einer Kalilauge von 1,3 spec. Gew. ersterer in zwei Flüssigkeiten, in ein gelbes oder gelbbraunes Oel (Perubalsamöl), welches auf einer dunkelbraunen oder schwarzen, im Wasser löslichen, alles Kali enthaltenden, syrupartigen Flüssigkeit schwimmt. Das erstere (Fremy's Cinnamein) wird durch Destillation, wo ein schwachkohliger Rückstand bleibt, farblos und rein erhalten. — Nach Plantamour und Fremy verwandelt sich dieser, wie schon erwähnt, den fetten Oelen nahe stehende Körper beim Kochen mit Alkalien in Zimmtsäure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt und in einem anderen neutralen Körper, das Peruvin (siehe dieses), ähnlich wie beim Verseifen der Fette.

Nach Richter besteht das Perubalsamöl aus zwei verschiedenen Oelen, welche man durch Schütteln mit 2 Th. 75procentigem Alkohol trennen kann. Das in Weingeist lösliche Oel nennt derselbe *Myriospermin*, das zurückbleibende unlösliche *Myroxylin* (s. diesen Artikel).

Verfälschungen des Perubalsams mit Terpentinöl etc. lassen sich aus der Verschiedenheit des Siedepunktes beider Flüssigkeiten leicht nach-

Digitized by Google

weisen; ein Gehalt von Copaivabalsam verräth sich durch den Geruch des Harzes, wenn man dieses durch Behandlung mit Alkohol, Vermischen der Tinktur mit Ammoniak und Wasser und Eindampfen abscheidet.

Aufser dem nicht unbedeutenden Verbrauch in den Parfümerien, Chocoladefabriken u. s. f. findet er in der Pharmazie Anwendung, wo er theils in Substanz in Form von Pillen, in Emulsionen, theils auch als Bestandtheil von Salben und anderen zusammengesetzten Arzneimitteln äufserlich und innerlich verordnet wird (*Mixtura oleosa-balsamica, balsamum Locatelli, Commendataris etc.*) *J. L.*

Bandjaspis, ein Fossil, welches wohl mit Unrecht gewöhnlich zum Quarz gestellt wird, da es, wenigstens nach älteren Versuchen, ein Thonerde-Silikat zu seyn scheint. *R.*

Barbatimao. (*Casca s. Cortex de Barbatimao*). Nach Martius die Rinde von *Acacia adstringens*, welche sehr adstringirend und der *Cortex adstringens brasiliensis* nahe verwandt, vielleicht damit identisch ist. Der röthlichgelbe Auszug derselben wird von Gallustinktur nicht verändert, von kohlensaurem Kali röthlichbraun gefärbt, von schwefelsaurem Eisenoxyd schmutzig dunkelgrün gefällt, von Bleizucker stark schmutzig fleischfarbig und von salpetersaurem Quecksilberoxydul stark schmutzig graugelb getrübt. In Brasilien werden von mehren Acacien die Rinden unter dem Namen von Barbatimao zum Lohen des Leders angewendet. — *J. L.*

Baregin (Barégine; Glairin n. Chaptal; Zoogen n. Gimbernat). Gallertartiger Absatz aus den Quellen von Baréges in Frankreich und anderen Thermen.

Das Baregin und ähnliche Gebilde sind von Saussure, Longchamps, Robiquet, Daubeny u. Turpin untersucht und beschrieben worden. S. *Ann. d. Pharm. Bd.* X, *p.* 333, 336, *u. Bd.* 17. *p.* 344. Man findet dasselbe als Ueberzug, an den Wänden der Behälter und Leitungen der Quellen, welche zeitweise von Wasser erfüllt, zeitweis leer sind. Es findet sich nie an den stets von Wasser bedeckten Stellen. Es bildet gallertartige Massen oder Lappen, welche meist farblos sind, zuweilen auch gefärbt, vom Hellgrauen bis ins Dunkelgraue und Schwarze. Beim Ausfliefsen der Quelle an der Luft bildet das Baregin weifse, im Wasser schwimmende Filamente, die bisweilen sich grünlich färben. Es ist geruchlos und ohne Geschmack. Nach Longchamp enthält das Baregin 98 Proc. Wasser und nur 2 Proc. fester Materie. Es ist in Wasser, kaustischen Alkalien und starken Mineralsäuren nur sehr wenig löslich. Bei der trocknen Destillation liefert es Oel, kohlensaures Ammoniak und hinterlässt einen beträchtlichen schwer einzuäschernden Rückstand.

Nach Turpin's Beobachtungen stellt das Baregin bei 300facher Vergröfserung eine gallertartige, durchsichtige Substanz dar, die beinahe farblos und ohne Spur sichtbarer Organisation ist. Diese angehäufte Schleimmasse, die aus der Zersetzung von Infusorien und der niedersten Vegetabilien hervorgegangen ist, betrachtet er als das Chaos des organisirten Reichs, aus welchem alle Wesen, direkt oder indirekt ihre Nahrung ziehen und mit welchem sie sich in der Folge wieder vermischen. In dieselbe gleichsam eingehüllt und daraus sich hervorbildend, beobachtete er eine ziemlich beträchtliche Anzahl kugeliger und eiförmi-

Digitized by Google

ger Sporen, welche bei mehr vorgeschrittener Entwickelung aufserordentlich feine, weifse, durchsichtige Fäden, ohne Zellen und Aeste bilden, die später unter gewissen, der Vegetation günstigen Umständen grün werden mögen.

Turpin untersuchte ferner eine ähnliche Bildung, welche Robiquet in den Wassern von Neris beobachtet und ebenfalls Baregin genannt hatte. Er fand dasselbe theils aus häutigen Geweben, theils aus rosenkranzförmigen Geweben bestehend und erklärt dieselben für ein wohlorganisirtes, unter dem Namen der Tremella Nostoc bekanntes Vegetabil.

Daubeny, der Gebilde derselben Art in vielen Thermen Frankreichs, Englands und Deutschlands beobachtete, und dem die gröfste Masse derselben als eine Anhäufung von Conferven und Oscillatorien erschien, schreibt ihr Vorkommen und ihre Verbreitung diesen organischen Wesen und ihrem raschen Wachsthum zu.

Mit dem Baregin nahe verwandt, wo nicht identisch, ist eine Substanz, welche sich zuweilen bei der Schnellessigfabrikation bildet und in gallertigen Lappen an der innern Seite des durchlöcherten Fassdeckels anhängt. Es scheint demnach, als ob Flüssigkeiten von 30° — 36°, bei Berührung mit Luft, das Entstehen solcher Vegetationen besonders begünstigen. Schödler fand dieselben in ihrem Ansehen und Verhalten ganz übereinstimmend mit dem von Longchamp beschriebenen Baregin. Nach Entfernung des eingeschlossenen Wassers blieb eine pergamentartige Haut, welche 42 Proc. Kohlenstoff, 6 Proc. Wasserstoff u. aufserdem Sauerstoff, Stickstoff enthielt und alkalische Asche hinterliefs.

J. L.

Barilla, barille, nennt man im Handel die beste, in der Umgegend von Alicante, Malaga, Carthagena u. s. w. aus cultivirter Salsola Soda durch Einäschern bereitete Soda. Die beste Sorte von Alicante heifst in Frankreich Barille, Soude douce; sie ist gleichförmig, gut geschmolzen; eine zweite dunklere, porösere Sorte heifst barille, soude melangée, und eine dritte, kohlenhaltige, zu deren Darstellung verschiedene Salzpflanzen genommen werden, führt den Namen bourde.

J. L.

Barium. Radical der Baryterde. (Ba). Atg. = 856,88. Nicht reducirbar aus letzterer durch Kohle oder Eisen, noch aus dem Chlorür. Darstellung: Man legt ein breiförmiges Gemenge von Barythydrat und Wasser auf Quecksilber, verbindet jenes durch einen Platindraht mit dem positiven, dieses mit dem negativen Pole einer kräftigen Voltaischen Säule, und unterwirft das erhaltene Bariumamalgam in einer gläsernen, mit Wasserstoffgas oder Steinöldampf gefüllten Retorte der Destillation. Die Temperatur darf hierbei nicht bis zur Glühhitze gesteigert werden, weil in diesem Falle das Barium sich auf Kosten des Glases oxydirt. Nach Trommsdorff wird geschmolzenes und angefeuchtetes Barythydrat auch ohne Quecksilber durch die Voltaische Säule zerlegt, (*Gilb. Ann. Bd.* 30, *S.* 336). Oder man bringt ätzende Baryterde in einem eisernen Rohre zum Glühen, und leitet Kaliumdämpfe darüber, behandelt sodann das hierdurch erhaltene Gemenge von Barium und Kaliumsuboxyd mit Quecksilber, welches jenes auflöst, und destillirt das entstandene Amalgam. Nach Clarke erhält man Barium aus ätzendem oder salpetersaurem Baryt, welche man auf einer Unterlage von Kohle einem

Digitized by Google

Strome von ganz trockenem Knallgas aussetzt, bestehend aus 3 Volumen Wasserstoffgas und 1 Volum Sauerstoffgas (*Gilb. Ann. Bd.* 62, *S.* 363; ferner *Schweigger's Journ. Bd.* 21, *S.* 382). Diese Angaben bedürfen der Bestätigung, sie beruhen wahrscheinlich auf Täuschung.

Das Barium besitzt eine silberähnliche, nach anderen Angaben eine dunkelgraue Farbe, ist etwas dehnbar, glänzend, schwerer als Schwefelsäure; zersetzt das Wasser mit Lebhaftigkeit, und oxydirt sich auch an der Luft, indem es sich mit einer Schicht von Baryterde überkleidet. Es schmilzt vor dem Glühen und ist feuerbeständig. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit rothem, vor dem Knallgasgebläse, nach Clarke, mit grünem Licht, zu Baryterde.

Bariumamalgam. S. Amalgam. Bd. I. S. 275.

Bariumsuperoxyd. BaO_2. Zusammensetzung: 81,08 Barium und 18,92 Sauerstoff. Atg. = 1056,88. Darstellung: Man verbrennt Barium in überschüssigem Sauerstoffgas; oder besser, man leitet reines (wasser- und kohlensäurefreies) Sauerstoffgas über kaustische Baryterde, welche in einer Porcellan- oder Glasröhre schwach glüht, und setzt, nachdem aus dem offenen Ende der Röhre schon Sauerstoffgas herausströmt, die Operation noch eine Zeitlang fort. Mit Baryt gemengt, erhält man Bariumsuperoxyd durch mäfsiges Glühen von salpetersaurem Baryt. Quesneville hat zwar angegeben, dass sich das Superoxyd durch bloſses Glühen von salpetersaurem Baryt bereiten lasse, wenn man denselben nur so lange glühe, als sich Stickstoff und Stickstoffoxydgas entwickeln, und die Retorte sogleich vom Feuer entfernt, wenn die Entwickelung von Sauerstoff beginnt. Allein da er aus 2 Pfd. Salz 1½ Pfd. Superoxyd erhalten haben will, was bei der bekannten Zusammensetzung des letztern zu viel ist, so ist dasselbe wahrscheinlich mit salpetrigsaurem Baryt gemengt gewesen. (*Poggend. Ann. Bd.* 10 *S.* 620.) Es stellt eine hellgraue Masse dar, wird in starker Glühhitze zu Baryt reducirt, und soll sich, älteren Angaben zufolge, an der Luft nach und nach in kohlensauren Baryt verwandeln. In Wasserstoffgas erhitzt, wird es unter Funkensprühen in Barythydrat verwandelt (ich bemerkte, dass dies unter einer glänzenden Feuererscheinung, mit grünem Licht, geschieht, und dass dabei stets eine gewisse Menge Wasser frei wird. *S. Poggend. Ann. Bd.* 44 *S.* 589); in kohlensaurem Gase liefert es Sauerstoffgas und kohlensauren Baryt. Auch von Phosphor, Kohle, Bor, von Metallen wird es in der Hitze, von Schwefelwasserstoff in der Kälte schon reducirt. (Gay-Lussac und Thénard.) Im Wasser zerfällt das Bariumsuperoxyd ohne Wärmeentwickelung zu einem weifsen Pulver, welches ein Hydrat ist. Dieses Hydrat erhält man, nach Liebig und Wöhler, leicht auf folgende Art: Man erhitzt kaustischen Baryt in einem Platintiegel bis zum kaum merkbaren Glühen über der Spirituslampe, und streut nach und nach in kleinen Antheilen chlorsaures Kali darauf. Unter Erglühen verwandelt sich dadurch die Baryterde in Superoxyd. Aus der völlig erkalteten Masse wäscht man das Chlorkalium mit kaltem Wasser aus; das Superoxyd verwandelt sich dabei in Hydrat, und bleibt als weifses Pulver zurück. Es lässt sich in der Luft trocknen, doch darf man dabei keine Wärme zu Hülfe nehmen. Th. de Saussure hat die Beobachtung gemacht, dass sich Krystalle von Bariumsuperoxydhydrat erzeugen, wenn man Barytwasser längere Zeit mit kohlensäurefreier atmosphärischer Luft in Berührung stehen lässt. Er goss eine dünne

Digitized by Google

Schicht Barytwasser auf den Boden einer grofsen Flasche, und liefs dieselbe verschlossen 3 bis 4 Wochen in einer Temperatur stehen, die von 2° bis 10° differirte; nach Verlauf dieser Zeit war das Superoxydhydrat in Krystallen von 3 bis 4 Millimetern Durchmesser angeschossen. Auch dadurch kann man es, nach Thénard, erhalten, dass man einen Ueberschufs von Barytwasser zu Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt; es fällt dann in perlmutterglänzenden Schuppen nieder, welche sich schon durch Wasser von 10° in Sauerstoffgas und Barytwasser zersetzen sollen, und in kälterem Wasser wenig löslich sind.

Die wichtigste Eigenschaft des Bariumsuperoxyds ist unstreitig die, bei der Behandlung mit verdünnten Säuren die Hälfte seines Sauerstoffs an das Wasser dieser Säure zu übertragen, und letzteres dadurch in Wasserstoffsuperoxyd zu verwandeln. Uebergiefst man das Hydrat mit einer Auflösung von salpetersaurem Zinnoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd, oder Manganoxyd, so bildet sich salpetersaurer Baryt und ein Superoxyd dieser Metalle. Von kochendem Wasser wird es mit Leichtigkeit zersetzt, und man darf es überhaupt nicht in der Wärme trocknen. Es schmeckt und reagirt alkalisch, aus dem Grunde, weil es sich dabei zu Baryt reducirt.

Nach einer approximativen Bestimmung von Liebig und Wöhler scheint das Hydrat 6 At. Wasser zu enthalten; es würde in diesem Fall aus 61,03 Superoxyd und 38,97 Wasser bestehen. *R.*

Bariumbromür, Brombarium. Formel: $BaBr_2$. Zusammensetzung: Barium 46,69, Brom 53,31. Atomgewicht 1835,19. Es kann theils durch Neutralisation von Bromwasserstoffsäure mit Barythydrat oder kohlensaurem Baryt, theils durch Behandlung von Brom mit Barytwasser erhalten werden, nachdem im letzten Fall der gleichzeitig entstandene sehr schwerlösliche bromsaure Baryt durch Krystallisiren entfernt ist. Auch wenn man Bromdämpfe über glühenden Baryt leitet, bildet sich Brombarium, während Sauerstoffgas frei wird. Endlich kann man auch Schwefelbarium durch Bromwasserstoffsäure oder Eisenbromid durch kohlensauren Baryt zerlegen.

Das Brombarium sondert sich aus seiner Auflösung in zusammengruppirten nadelförmigen Krystallen aus, welche herber als Chlorbarium schmecken, und in Wasser leicht auflöslich sind. Nach Löwig wird diese Auflösung durch Kohlensäure zersetzt und etwas Brom dabei frei. Nach Balard und Henry sind sie auch in Alkohol löslich; nach Hünefeld ist dies nicht der Fall. In der Hitze schmelzen sie unter Verlust ihres Krystallwassers, wovon sie, nach Löwig, 5,57 Procent enthalten, was 1 At. entspricht. *R.*

Bariumbromür — Quecksilbercyanid, s. letzteres.

Bariumchlorür, Chlorbarium, $BaCl_2$. Zusammensetzung: Barium 65,94. Chlor 34,06. Atomgew. 1299,53. Dies entsteht, wenn man, wie Davy zuerst beobachtete, reinen wasserfreien Baryt in Chlorgas erhitzt, wobei Sauerstoff frei wird. Chevreul fand, dass bei Anwendung von trockenem Chlorwasserstoffgas eine schnelle Absorption unter Feuererscheinung und eine Abscheidung von Wasser eintritt, während das gebildete Chlorbarium schmilzt.

Gewöhnlich bereitet man aber dieses Salz durch Zersetzung von Schwefelbarium oder kohlensaurem Baryt mittelst Chlorwasserstoffsäure; der letztere kann durch Schmelzen von Schwerspathpulver mit kohlensau-

Digitized by Google

rem Alkali gewonnen werden. Die durch Abdampfen erhaltenen Krystalle bringt man in glühenden Fluss, oder erhitzt sie wenigstens sehr stark, und löst sie dann von neuem auf, wobei das verunreinigende Eisenoxyd zurückbleibt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren werden sie vollkommen rein erhalten. Es ist nicht zweckmäfsig, die Auflösung statt dessen mit Ammoniak zu versetzen, um das Eisenoxyd abzusondern, weil man hierbei durch Abscheidung von kohlensaurem Baryt einen Verlust erleidet. Sollte der angewandte Schwerspath strontianhaltig gewesen seyn, was man daran erkennt, dass die Krystalle des Chlorbariums die Alkoholflamme nicht rein grünlich-, sondern mehr röthlichgelb färben, so können dieselben, zerrieben, durch Digestion mit Alkohol vom Chlorstrontium befreit werden.

Bucholz hat vorgeschlagen, den schwefelsauren Baryt mit der Hälfte Chlorcalcium gemengt, bei Rothglühhitze vollkommen zusammenzuschmelzen. Es entstehen hierbei Chlorbarium und schwefelsaurer Kalk. Die gepulverte Masse wird in 6 bis 8 Theile kochenden Wassers eingetragen, und nach kurzem Aufkochen schnell filtrirt, und diese Operation mit dem Rückstande nochmals wiederholt. Schnelles Filtriren ist hierbei Hauptsache, weil Chlorbarium und schwefelsaurer Kalk sich im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gegenseitig wieder zersetzen. Duflos wendet 15 Theile Schwerspath und 9 Theile Chlorcalcium an, und setzt 3½ Th Kohlenpulver hinzu, glüht das Ganze, so lange sich noch die Flamme des Kohlenoxydgases zeigt, und laugt alsdann mit kochendem Wasser aus. Das erhaltene Salz wird umkrystallisirt. Der Zusatz von Kohle bezweckt die Bildung von Schwefelcalcium, welches ungelöst zurückbleibt. Zu gleichem Zweck hatte D. früher Eisenfeile in Vorschlag gebracht.

Um das Chlorbarium bei der Zersetzung von Schwefelbarium und Chlorwasserstoffsäure sogleich eisenfrei zu erhalten, lässt man, nach Oenicke einen geringen Ueberschuss des ersteren, und filtrirt, wobei alles Eisen als Schwefeleisen zurückbleibt. Zur Zersetzung von 10 Th. Schwefelbarium sind nach demselben 12 bis 12½ Th. Säure von 1,18 spec. Gewicht erforderlich und man erhält 13 bis 14 Th. Chlorbarium.

Eine vortheilhafte Bereitungsweise des Chlorbariums besteht darin, dass man Schwefelbarium mit Salmiak und Wasser destillirt, wobei Schwefelammonium als Nebenproduct übergeht. Das zurückbleibende Chlorür muss, wenn es überschüssigen Salmiak enthält, geglüht werden.

Die Krystalle des wasserhaltigen Chlorbariums gehören dem 2 und 2 gliedrigen System an, und zeigen in der Ausbildung und gegenseitigen Neigung der Flächen eine grofse Aehnlichkeit mit dem Schwerspath. Specielle Beschreibungen haben Haidinger (*Brewster's Edinb. J. of Sc.* 1824 *I. p.* 101.) und v. Kobell (*Schweigg. J.* LXIV. 298.) geliefert. Sie besitzen einen muschlichen Bruch, 2 Axen doppelter Strahlenbrechung, Glasglanz, und ein spec. Gewicht von 2,825. Sie sind luftbeständig, schmecken bitter und scharf, wirken in gröfserer Menge auf den thierischen Organismus als Gift, und verlieren beim Erhitzen ihren Wassergehalt, indem sie sich in wasserfreies Chlorbarium verwandeln, welches bei Rothglühhitze schmilzt. In diesem geschmolzenen Zustande ist es, nach Faraday, ein Elektrolyt.

Der Grad der Auflöslichkeit des krystallisirten Chlorbariums ist von Gay-Lussac, von R. Brandes und von Legrand bestimmt worden.

Digitized by Google

Nach Gay-Lussac lösen 100 Theile Wasser

bei 15°,64	43,50 Th.	Salz	oder	1 Th.	Salz	in 2,3	Th.	Wasser.
» 49°,31	55,63 Th.	»	»	1 Th.	»	in 1,8	Th	»
» 74°,89	65,51 Th.	»	»	1 Th.	»	in 1,52	Th.	»
» 105°,48	77,89 Th.	»	»	1 Th.	»	in 1,28	Th.	»

Nach Legrand lösen 100 Theile Wasser im Maximum 60,1 Th. Chlorbarium, und der Siedepunkt dieser Auflösung ist = 104°,4. Nach Kopp löst sich bei 17°,4 1 Th. des Salzes in 2,72 Th. Wasser.

In einem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Wasser ist es viel weniger auflöslich, und kann durch jene Säure aus seiner wässerigen Auflösung niedergeschlagen werden. 400 Theile wasserfreier Alkohol lösen 1 Theil Chlorbarium auf.

Nach der Beobachtung von Kraus erleidet das Chlorbarium beim Schmelzen an der Luft, und besonders beim Erhitzen in Wasserdämpfen, eine partielle Zersetzung, indem es alkalisch, und Chlorwasserstoffsäure frei wird.

Im krystallisirten Zustande enthält es 2 At. Wasser. (14,75 Proc.)

Nach v. Blücher zieht das entwässerte Salz an der Luft diese 2 At. Wasser wieder an.

Mit Schwefel erhitzt bildet das Chlorbarium etwas Schwefelbarium. Wasserfreie Schwefelsäure ist ohne Wirkung auf das wasserfreie Salz. Es absorbirt kein Ammoniakgas, (H. Rose). *R.*

Bariumcyanür, $BaCy_2$, erhält man, nach Berzelius, am leichtesten durch Erhitzen von Cyaneisenbarium in verschlossenen Gefäßen, wobei nur das Cyaneisen zersetzt wird. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das Eisencarburet zurück. Auch durch Sättigen von Cyanwasserstoffsäure mit Barythydrat, oder, nach Nimmo und Rodgers, durch Zersetzung von einfach Schwefelbarium mittelst Quecksilbercyanid kann es dargestellt werden. Die alkalisch reagirende Auflösung lässt sich ohne Zersetzung nicht abdampfen; es scheidet sich kohlensaurer Baryt zugleich mit dem etwas schwerlöslichen Salze ab. Beim Sieden entwickelt sie, (wahrscheinlich durch die Gegenwart von überschüssiger Basis dazu veranlasst und unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure), Ammoniak und Kohlensäure. *R.*

Bariumeisencyanür s. Ferrocyanbarium.

Bariumfluorür $BaFl_2$. Zusammensetzung: Barium 78,56. Fluor 21,56. Atomgew. 1090,68. Es lässt sich durch Digestion von frisch gefälltem, und noch feuchtem kohlensaurem Baryt mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure darstellen. Auch kann man eine Auflösung von Fluornatrium durch salpetersauren Baryt fällen. Dieses Salz ist in Wasser nur sehr wenig löslich. Die Auflösung setzt es beim Verdunsten als eine körnige Masse ab. Es verbindet sich weder mit Fluorwasserstoffsäure noch mit Baryterde. Enthält es Kieselsäure, so erhitzt es sich oft, wenn es im trockenen Zustande mit jener Säure befeuchtet wird, und erhärtet alsdann zu einer festen Masse. In Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf, und wird durch Ammoniak wieder gefällt, doch enthält es dann, bei Anwendung der zuletzt genannten Säure, stets etwas Chlor-Fluorbarium. Beim Glühen erleidet es keine Zersetzung.

Die Verbindung dieses Salzes mit Chlorbarium, das Chlor-Fluorbarium, erhält man bei der Fällung von Fluornatrium durch Chlor-

Digitized by Google

barium. Es ist im Wasser auflöslicher als das vorige, und setzt sich beim Verdampfen in körnigen Krystallen ab. Durch Wasser wird es beim längeren Auswaschen partiell zersetzt, so dass die Flüssigkeit vorherrschend Chlorbarium, der Rückstand vorherrschend Fluorbarium enthält. Nach Berzelius enthält es 1 At. von jedem Salze. *R.*

Bariumjodür. BaJ_2. Zusammensetzung: Barium 35,17. Jod 64,83. Atomgew. 2436,38. Baryterde, in trockenem Jodwasserstoffgas erhitzt, bildet Jodbarium und Wasser. Man stellt das Salz im wasserhaltigen Zustande dar, indem man Barythydrat oder kohlensauren Baryt in Jodwasserstoffsäure auflöst, oder indem man Eisenjodür durch jene zersetzt, oder, wie Henry vorgeschlagen hat, indem man eine Auflösung von Schwefelbarium so lange mit gesättigter alkoholischer Jodauflösung versetzt, als noch Schwefel sich abscheidet. Das wasserfreie Salz ist eine unschmelzbare beim Glühen in verschlossenen Gefäfsen sich nicht zersetzende Substanz; geschieht letzteres aber beim Zutritt der Luft, so bildet sich kohlensaurer Baryt und freies Jod, und löst man dann das Salz in Wasser auf, so erhält man eine braune Auflösung von jodhaltigem Jodbarium. Das krystallisirte Salz, welches in dünnen Nadeln anschiefst und sich leicht in Wasser löst, erleidet an der Luft eine ähnliche Zersetzung. *R.*

Bariumsulfocyanür. $BaCy_2S_2$. Zusammensetzung: Barium 53,92, Schwefelcyan 46,08. Atomgew. 1589,12. Lässt sich durch Erhitzen von Bariumeisencyanür mit Schwefel, oder durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Baryt darstellen. Es ist, nach Porret, ein in glänzenden Prismen krystallisirendes zerfliefsliches Salz, welches ihm bei der Analyse 68,9 Procent Baryt gab. (Dies würde einen bedeutenden Fehler in der Analyse voraussetzen.) *R.*

Barometer, Schwermesser (Luft-Schwermesser), heifst das allgemein bekannte physikalische Werkzeug, dessen man sich bedient, um die Gröfse des atmosphärischen Luftdrucks zu messen.

Die Luft hat mit allen andern Flüssigkeiten die Eigenschaft gemein, dass der vermöge ihres Gewichts entstehende Druck sich nach jeder Richtung gleichförmig fortpflanzt. Aus diesem Grunde ist es möglich, den Luftdruck mit dem von andern Flüssigkeiten, z. B. Quecksilber oder Wasser ausgeübten, nach dem Gesetze der communicirenden Röhren zu vergleichen.

Man denke sich ein Gefäfs von beliebiger Gestalt und Weite, das am Boden Quecksilber enthält, übrigens aber mit Wasser angefüllt ist (*Fig.* 1). In das Quecksilber tauche man ein offenes Glasrohr *a b*, so dass nur dieses flüssige Metall, aber kein Wasser eindringen kann; so lehrt das angeführte Gesetz: dass sich das Quecksilber im Rohr über sein Niveau *g c* im Gefäfse erheben muss, bis zur Höhe *n*, welche beiläufig $^1/_{14}$ von der Wasserhöhe *d c* ausmacht, weil das Quecksilber beiläufig 14 Mal schwerer ist als das Wasser.

Aus demselben Grund muss in dem heberförmig gebogenen Rohr *a b c d* (*Fig.* 2), dessen einer Schenkel Quecksilber, dessen anderer Schenkel Wasser enthält, für die Bedingung des Gleichgewichts das Wasser eine 14 Mal gröfsere Höhe als das Quecksilber einnehmen.

Nun ist die Luft eine Flüssigkeit und besitzt Gewicht; kann man sie daher aus dem Rohr *a b* entfernt halten, während ihr eine freie Wirksamkeit auf die Quecksilberfläche im Gefäfse oder Rohr *d c* gestattet bleibt,

Digitized by Google

so muss das Quecksilber im Rohr *a b*, nunmehr in Folge des Luftdrucks sich gerade so erheben, wie es vorher vermöge des Wasserdrucks gestiegen ist, und die Höhe, bei welcher es ins Gleichgewicht kommt, wird ein Maafs für die Gröfse des Luftdrucks seyn.

Aus dem Gebrauche der Pumpe waren schon die Alten mit der Thatsache bekannt, dass das Wasser in einer luftleeren Röhre aufsteigt. Aristoteles glaubte zur Erklärung dieses Phänomens ein eigenthümliches Empfindungsvermögen der Natur, nämlich einen Abscheu derselben gegen leere Räume zur Hülfe nehmen zu müssen, und mit dieser sonderbaren Erklärung begnügte man sich 2000 Jahre lang, bis zufällig zu Lebzeiten Galilei's die Entdeckung gemacht wurde, dass jener Scheu nicht weiter als auf die Höhe von 32 Pariser Fufs reiche. Die richtige Erklärung wurde gleichwohl erst später im Jahre 1643 von Evangelista Torricelli gegeben, in Folge eines Versuchs, den er erdachte und Viviani zuerst ausführte.

Viviani schützte den inneren Raum eines Glasrohrs von etwa 30 Zoll Höhe vor dem Zutritt der äufsern Luft, indem er es an einem Ende zuschmolz, mit Quecksilber ganz anfüllte und dann in ein weiteres, mit derselben Flüssigkeit gefülltes Gefäfs, umstürzte. Er sah nun, dass die Quecksilbersäule in dem senkrecht stehenden Rohr herabsank und sich bei 28 Zoll Höhe ins Gleichgewicht stellte. 28 Zoll ist aber der 14te Theil von 32 Fufs oder von der Höhe, zu welcher das Wasser in der Saugpumpe aufsteigen kann. Augenscheinlich halten also beide flüssige Säulen ein und demselben äufsern Drucke das Gleichgewicht, und dieser Druck, so folgerte Torricelli, kann nur von der Luft herrühren. Diese Erklärung, welche nicht sogleich allgemeinen Beifall fand, wurde einige Jahre später durch eine Beobachtung, die man Pascal verdankt, über jeden Zweifel erhoben. Pascal sagte sich nämlich: da der Druck, den eine schwere Flüssigkeit ausübe, von der senkrechten Höhe der über der gedrückten Fläche stehenden flüssigen Säule abhängig sey, so müsse sich die Quecksilbersäule im Torricelli'schen Rohre erniedrigen, wenn es auf einen Berg getragen werde, und zwar, um den Druck der ganzen Luftschicht, über welche man sich erhob. Der Apparat wurde auf den Gipfel des Puy de Dôme (1649) in der Auvergne gebracht, und wirklich fand man dort einen um mehrere Zoll erniedrigten Quecksilberstand.

Die Lehre vom *horror vacui* wurde seitdem überall verlassen und das Toricelli'sche Rohr oder das Barometer, als Hülfsmittel zur Bestimmung des Luftdrucks in allen physikalischen Kabinetten eingeführt.

Man hat dem Barometer, theils in der Absicht, seine Empfindlichkeit zu vermehren, theils um seine Anzeigen mit gröfserer Bequemlichkeit oder Sicherheit und Schärfe beobachten und messen zu können, im Laufe der Zeit sehr mannigfaltige Formen gegeben. Wir werden jedoch hier nur diejenigen Arten näher betrachten, deren Zweckmäfsigkeit sich durch die Erfahrung bewährt hat, und die sich daher dauernd im Gebrauche erhalten haben.

Das Barometer wird in seiner ursprünglichen Gestalt unter dem Namen Gefäfsbarometer noch heute angewendet. Dasselbe besteht aus einem Glasrohr von erforderlicher Höhe, welches in ein etwas weiteres Gefäfs, am besten ebenfalls von Glas, eingetaucht ist. Beide sind mit Quecksilber gefüllt, denn dieses behauptet fortwährend seinen Rang als einzig brauchbare barometrische Flüssigkeit, weil es bei genügender Reinheit, äufseren verändernden Einflüssen nur wenig ausgesetzt ist, weil es zu Folge seiner

Digitized by Google

grofsen Dichtigkeit gestattet, dem Instrumente einen für den Gebrauch bequemen Umfang zu geben, und weil man mit andern Flüssigkeiten die Bedingung, im oberen Theile des Rohrs einen leeren Raum zu erhalten, nicht mit gleicher Vollkommenheit erreichen kann. Wollte man z. B. ein Wasser-Barometer verfertigen, so würde dazu ein Rohr von mehr als 32 Fufs Höhe genommen werden müssen, und im oberen Raume desselben würden sich zu jeder Zeit Dämpfe befinden, die eine nach Beschaffenheit der Temperatur veränderliche Spannkraft besitzen und gemäfs derselben die flüssige Säule herabdrücken müssten. — Aus diesen Gründen ist man von wiederholten Versuchen, Wasser oder andere Flüssigkeiten bei dem Barometer zu verwenden, stets wieder auf das Quecksilber zurückgekommen. Zwar bildet auch dieses bei den meisten Temperaturen, wobei die Barometersäule gemessen wird, schon Dämpfe; allein die Spannkraft, welche sie ausüben, steigt zu keiner für unsere Werkzeuge messbaren Gröfse.

Das Quecksilber des Handels ist häufig nicht rein genug, um zum Füllen des Barometers unmittelbar benutzt werden zu dürfen. Seine Flüssigkeit erscheint verringert, es hängt stark an den Wänden der Gefäfse, und lässt, wenn es sich endlich losreifst, insbesondere aber, wenn man es durch Papier filtrirt, etwas Schmutz zurück. Es muss in diesem Falle einem Reinigungsprocess unterworfen werden. Das einfachste Reinigungsmittel besteht darin, das flüssige Metall mit chemisch reiner, jedoch stark verdünnter Salpetersäure wiederholt zu schütteln. Um indessen auf diesem Wege alle fremdartigen Beimischungen zu entfernen, scheint es nothwendig, das Quecksilber wenigstens einige Wochen hindurch mit der Säure in Berührung zu lassen. Nachher zieht man die Auflösung ab und befreit das Quecksilber durch Auswaschen, zuletzt mit distellirtem Wasser, aufs sorgfältigste von aller anhängenden Säure.

Durch einfache Destillation oder durch Reduction aus Zinnober mittelst Eisenfeilspähnen, erhält man niemals ganz reines Quecksilber. Es enthält in diesem Falle aufgelöstes Quecksilberoxyd, ist zähe-flüssig und öfters schmutzend. Durch Schütteln mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff oder mit verdünntem Schwefelammonium und nachheriges sorgfältiges Auswaschen kann es indessen leicht und schnell von dieser Beimengung befreit und dadurch ebenfalls in genügend reinem Zustande gewonnen werden.

Das auf die eine oder andere Art behandelte Quecksilber wird getrocknet und in das ebenfalls trockne, ganz reine Barometerrohr, durch einen Trichter mit feiner Oeffnung eingefüllt.

In der Regel gelingt es übrigens auf diese Weise nicht, weder Glasrohr noch Quecksilber von aller anhängenden Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Man pflegt daher die flüssige Säule ihrer ganzen Länge nach über Kohlenfeuer bis zum Sieden zu erhitzen, wodurch das Wasser als Dampf, theils schon wegen seiner so sehr verminderten Dichte aufsteigt, theils durch die gebildeten Quecksilberdämpfe mit Gewalt vertrieben wird. Es erfordert indessen grofse Geübtheit und mehrmaliges Auskochen, um hierdurch Luft und Feuchtigkeit aus dem inneren Raume des Rohrs vollständig zu vertreiben. Man wird deshalb häufig finden, dass Barometer kurze Zeit nach der Verfertigung in eine geneigte Lage gebracht, die leere Kammer nicht vollständig ausfüllen, zum Beweise, dass eine geringe Menge Luft darin enthalten ist. Indessen sollte dies auch in der ersten Zeit nicht der Fall seyn, so lässt sich doch das Emporsteigen geringer Spuren von Luft durch die Quecksilbersäule bis zu der oberen Leere auf

Digitized by Google

die Dauer kaum vermeiden. Auch schadet dies wenig, wenn der kubische Inhalt der leeren Kammer nur einiger Mafsen beträchtlich ist. Es sey z. B. die Höhe des leeren Raumes 60 Millimeter, sein Querschnitt 13 bis 14 Mill., was einem kubischen Inhalt von 8000 Kubik-Mill. entspricht. Die eingedrungene Luftmenge betrage, auf den mittleren Luftdruck von 336 P. L. reducirt, bis zu einem K.-Mill.; so kann die Spannkraft derselben bei der 8000fachen Ausdehnung doch nur $\frac{336}{8000} = 0{,}042$ Linien ausmachen; und gerade um so viel wird die Barometersäule zu niedrig stehen. Man ersieht aus diesem Beispiel den Nutzen einer geräumigen leeren Kammer, um eine Unvollkommenheit des Barometers, welche auch bei den besten Instrumenten dieser Art, auf die Dauer selten ausbleibt, einigermafsen auszugleichen.

Das Auskochen der Quecksilbersäule wird in der neuesten Zeit häufig ganz unterlassen. Man wählt aber Glasröhren von wenigstens 6 P. Lin. Durchmesser, welche aufs sorgfältigste gereinigt, ausgetrocknet und vor dem Einfüllen erhitzt werden. Auch das Quecksilber wird, am besten unter einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche die Oxydation desselben verhindert, bis zum Sieden erhitzt, um Luft und Feuchtigkeit zu verjagen, und dann noch warm, durch einen langen, engen Trichter, der bis zum Boden des Barometerrohrs hinabreicht, eingefüllt. Bei einiger Uebung gelingt es auf diese Weise, das Barometer von Luft fast eben so gut wie durch das sorgfältigste Auskochen zu befreien.

Man hat früher geglaubt, ein Barometer sey nur dann von anhängender Luft ganz frei anzunehmen, wenn der obere Quecksilberspiegel eine ebene Fläche bilde und ringsum an den Wänden des Glases anhänge. Dulong hat aber zu zeigen gesucht, dass diese Voraussetzung nicht richtig ist, und dass das Verschwinden der Quecksilberkuppe von einem kleinen Antheil in der metallischen Flüssigkeit aufgelösten Oxyds herrührt, welches sich während des Auskochens gebildet hat. Neuere Versuche haben diese Ansicht bestätigt.

Hieraus erklärt sich nun sehr einfach, warum die nicht ausgekochten Barometer, wenn auch ganz frei von Luft, doch die gekrümmte Oberfläche niemals ganz verlieren. In der That ist die Luft ganz ohne Einfluss auf die Beschaffenheit des Meniskus, und kann in trocknem Zustande weder zur Erhöhung noch zur Erniedrigung desselben beitragen. Dagegen findet man, dass die Höhe der Quecksilberkuppe sich vermindert in dem Grade als man die Feuchtigkeit fortschafft, ohne übrigens, mag man nun streng oder leicht schmelzbares Glas anwenden, jemals in eine ganz ebne Fläche überzugehen.

Die senkrechte Höhe, zu welcher sich das Quecksilber im Rohr über den Spiegel des Gefäfses erhebt, ist, wenn man nur das Princip ins Auge fasst, ganz unabhängig von der Gestalt und Stellung von Rohr und Gefäfs. Diese Dinge hören jedoch auf gleichgültig zu seyn, wenn es sich darum handelt, die senkrechte Erhebung genau zu messen.

Um diesen Zweck bequem und mit Sicherheit erreichen zu können, ist es erstlich klar, dass die Quecksilbersäule eine genaue vertikale Stellung erhalten muss. Das Rohr muss daher seiner ganzen Länge nach geradlinigt, möglichst cylindrisch und in der Mitte des cylindrischen Gefäfses befestigt seyn.

Das fertige Barometer darf während des Gebrauchs nicht stehen, sondern muss hängen, am besten so, wie man die Fortin'schen Gefäfs-

Digitized by Google

barometer aufhängt, nämlich an zwei sich rechtwinklich durchkreuzenden Achsen, wodurch das Rohr durch das eigene Gewicht des Werkzeugs genöthigt ist, sich in senkrechter Lage zu erhalten.

Neben der Quecksilbersäule ist ihrer ganzen Länge nach ein Mafsstab angebracht, vermittelst dessen die Höhe des Quecksilberstandes, gewöhnlich nach dem Pariser Zoll und Unterabtheilungen desselben, bestimmt werden kann. Zuweilen findet man diese Theilung auf dem Glasrohr selbst aufgetragen; diese übrigens ganz bequeme Anordnung erfordert jedoch ein vollkommen gerades cylindrisches Rohr. Häufiger umgiebt man dasselbe mit einer Hülse von Messing, die zugleich als Schutz für das Glas dient, und worauf sich die Theilung befindet.

Die Hülse ist dem gröfseren Theile der Länge nach mit Leder gefüttert, zwischen welches das Glasrohr mit mäfsiger Reibung einpasst, und am oberen Ende, da wo die Schwankungen der Quecksilbersäule stattfinden, an zwei gegenüberstehenden Seiten 2 bis 2,5 Linien breit und 12 bis 13 Zoll hoch ausgeschnitten. Durch diesen Spalt, den man zwischen Fenster und Auge richtet, lässt sich der Stand des Quecksilbers bequem beobachten.

Unten endigt die Hülse in eine damit zusammenhängende Kappe von demselben Metall, *a b* (*Fig.* 3), die nach der Weite des Gefäfses gebildet ist, und in welche das letztere vermittelst eines daran befestigten Ringes eingeschraubt wird.

Diese Kappe ist, um die Berührung des Quecksilbers mit dem Messing zu verhindern, mit Holz und Leder gefüttert, an welches letztere der abgeschliffene Rand des Glasgefäfses mittelst der Schraube festangedrückt wird. Hierdurch ist das Quecksilber vor Staub und anderen Unreinigkeiten geschützt. Der äufseren Luft wird der Zutritt nur durch eine einzige Oeffnung gestattet, die, wenn das Instrument nicht gebraucht wird, verschlossen werden kann.

Der Ausgangspunkt oder der Nullpunkt der Messung ist der Quecksilberspiegel im Gefäfse. Um nun diesen Punkt in genaue Beziehung zu der Theilung bringen zu können, ist der untere Rand *a b* der Messingkappe vollkommen eben, und so abgedreht, dass wenn die Kappe auf eine horizontale Fläche gesetzt wird, die daran befestigte Hülse vertikal steht.

Bei dieser Anordnung ist es begreiflich, dass, während das Barometer an seinem Gestelle hängt, der untere Rand der Kappe eine horizontale Ebene bilden muss. Man giebt nun dem Auge eine solche Stellung, dass der hintere Theil des kreisförmigen Randes von dem vorderen eben verdeckt wird, und giefst durch die Oeffnung *o* Quecksilber zu, so lange bis die Ebene des Quecksilberspiegels mit der geraden Linie *a b* zusammenfällt, oder bis zwischen beiden nur noch eine verschwindende Lichtlinie bleibt.

Durch dieses Verfahren, welches Horner angegeben hat *), erhält man eine homogene Skale, deren wahrer Anfangspunkt sich stets mit vollkommner Sicherheit bestimmen lässt und deren Richtigkeit ohne grofse Mühe einer Controle unterworfen werden kann.

Das zu einer gewissen Zeit regulirte Niveau bleibt aber, wie man leicht einsieht, nicht immer dasselbe; denn mit den Aenderungen des Barometerstandes muss sich das Gefäfs bald mehr anfüllen, bald muss sich sein Inhalt vermindern; das Niveau desselben muss folglich bald steigen, bald sinken; je nachdem die Quecksilbersäule gesunken oder gestiegen ist.

*) Gehl. Wörterb. neue Ausg. Bd. I, S. 784.

Digitized by Google

Der hierdurch entstehende Fehler ist jedoch leicht in Rechnung zu nehmen, wenn man die Durchmesser von Gefäfs und Rohr, sowie denjenigen Barometerstand kennt, bei welchem die Ebene des Quecksilbers mit dem Nullpunkte des Maafses übereinstimmte.

Gesetzt jener Barometerstand, auf die Temperatur von 0° reducirt, war b. Die beiden Durchmesser seyen D und d, so verhalten sich die Querschnittsflächen beider Cylinder wie $D^2 : d^2$, und der wirkliche Inhalt der Quecksilberfläche im Gefäfse zu derjenigen im Rohr wie $D^2 - d^2 : d^2$.

Jede Höhenveränderung h der Quecksilbersäule muss folglich eine entgegengesetzte Veränderung $h \frac{d^2}{D^2 - d^2}$ im Niveau des Gefäfses nach sich ziehen. Diese Gröfse wird dem zuletzt beobachteten und auf 0° reducirten Barometerstande B zugefügt, wenn die Höhendifferenz $h = B - b$ positiv ist, oder man zieht sie ab, wenn sie negativ ist. Es sey z. B. das Verhältniss der Durchmesser wie 1 : 6; und die Quecksilbersäule gegen ihre normale Höhe um 7 Linien gesunken, so muss von dem beobachteten Barometerstande $^7/_{32} = 0{,}2$ Linien abgezogen werden.

Zur Vermeidung dieser übrigens einfachen Rechnung hat man vorgeschlagen, sehr weite Gefäfse, von einem wenigstens 10fachen Durchmesser des Rohrs zu wählen. Dieses Auskunftsmittel ist aber wenig zweckmäfsig, weil es das Barometer vertheuert und schwerfällig macht, und weil gleichwohl die Rechnung häufig nicht umgangen werden kann, ohne der Genauigkeit zu schaden.

Besser ist es, dem Barometergefäfse einen beweglichen Boden zu geben, und durch Verrücken desselben das richtige Niveau vor jeder Beobachtung zu reguliren. Verschiedene Barometer dieser Art sind in Gebrauch gekommen und beschrieben worden. Wir begnügen uns, die von Fortin, bei den von ihm benannten Barometern gewählte Einrichtung hier näher zu betrachten. Sie ist ziemlich einfach und hat sich seit vieljährigem Gebrauche als ihrem Zwecke ganz entsprechend in Achtung erhalten.

Ein Glascylinder von 15 Linien Weite und 12 Linien Höhe (*Fig.* 4, *c*) dessen oberer und unterer Rand gut abgeschliffen ist, wird an dem Deckel des Gefäfses angedrückt. Der untere Rand sitzt auf einem ausgehöhlten Cylinder von Buchsbaumholz, vermittelst eines dazwischen gelegten Lederrings luftdicht auf. Der Holzcylinder ist unten durch einen Beutel von Handschuhleder *l* abgeschlossen, welcher den äufseren Umfang des Holzes umfasst und daran festgeleimt und gebunden ist. Beutel, Holz- und Glascylinder sind zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmt, und bilden zusammen das eigentliche Gefäfs. Der Cylinder von Buchsbaum ist in eine denselben umschliefsende Hülse von Messing eingekittet, deren oberer hervorstehender Rand dazu dient, eine Verrückung des Glascylinders unmöglich zu machen. Diese Hülse wird in einen hohlen Metallcylinder *h* eingeschraubt, und durch Hülfe einer durch den Boden des letzteren eindringenden Schraube, die oben mit einem abgerundeten Knopfe versehen ist, lässt sich das Leder und folglich auch der Quecksilberspiegel auf- und niederbewegen. Auf diese Weise hat man einen beweglichen Boden erhalten, der ungeachtet seiner Geschmeidigkeit und Dünne bei dem vorhandenen Drucke kein Quecksilber durchlässt, und wie man aus Erfahrung weifs, sich viele Jahre lang brauchbar und genügend dicht erhält. Die

Digitized by Google

verschiedenen Theile des Gefäfses werden durch die drei aufserhalb angebrachten Metallstäbe zusammengehalten und mit dem Deckel verbunden.

Gefäfse mit beweglichem Boden werden insbesondere bei Höhenmessbarometern angewendet. Soll ein solches Instument transportirt werden, so neigt man das Rohr so, dass es sich ganz mit Quecksilber anfüllt und schraubt dann die Bodenschraube aufwärts, bis das Leder an der Mündung des Rohrs, welches eigends zu dem Ende ziemlich tief hinunterreicht, konisch zuläuft und einen eben abgeschliffenen Rand erhalten hat, fest anliegt und dadurch jede Bewegung des Quecksilbers hemmt. Die Elasticität des Leders, und eine mäfsige im Schraubenknopfe angebrachte Vertiefung gestatten den in Folge des Einflusses der Temperatur eintretenden Volumsänderungen des Quecksilbers einen genügenden Spielraum.

Die Quecksilbermenge im Gefäfs wird gewöhnlich so regulirt, dass, in dem Augenblicke, da das Leder die Oeffnung des Rohrs schliefst, das Gefäfs ganz angefüllt ist. Nachtheiligen Erschütterungen während des Transportes, lässt sich hierdurch am sichersten begegnen.

Um das Quecksilber einbringen zu können, befindet sich im Deckel eine kleine Oeffnung, von nicht vielmehr als einer Linie Durchmesser. Dieselbe bleibt in der Regel durch einen Stöpsel von Holz oder Elfenbein geschlossen, der eingeschraubt ist, aber nicht so hermetisch schliefst, um der Luft den Eintritt zu versperren, wiewohl dicht genug, um dem Quecksilber keinen Ausweg zu gestatten.

Weil das Barometer Fortin hauptsächlich als Reisebarometer dienen soll, und man nicht an jedem Beobachtungsorte einen bequemen Aufhängepunkt findet, so pflegt man demselben ein Gestelle mit drei beweglichen Füfsen beizugeben (*Fig.* 5). Diese sind zur Sicherung der Stellung unten mit Metallspitzen versehen, und werden aufserdem durch drei Drähte zusammengehalten. Zwischen denselben hängt das Barometer auf einer in der Mitte seiner Länge angebrachten Axe. Eine ganz ähnliche Axe befindet sich am oberen Ende des Rohrs.

Die Gestellfüfse sind nach innen ausgehöhlt, so dass sie das an seiner oberen Axe hängende Barometer beim Zusammenlegen ganz umschliefsen, und nunmehr das Ansehen eines Stabs von 1½ Zoll Dicke gewinnen. Soll derselbe transportirt werden, so wird oben eine Art Kappe von Messing aufgeschraubt, unten ein Ring übergeschoben, damit die Füfse nicht auseinander gehen können, und das Ganze in ein Futteral von Leder gesteckt.

Als eine Eigenthümlichkeit des Fortin'schen Barometers, muss noch die Art erwähnt werden, den Nullpunkt seiner Skale zu fixiren. An der inneren Wand des Gefäfsdeckels ist nämlich ein nach unten zugespitzter Stift von Elfenbein *n* (*Fig.* 4) befestigt, dessen unterste haarfeine Spitze genau mit dem Nullpunkte der Theilung übereinstimmt. Soll nun eine Beobachtung gemacht werden, so richtet man mit Hülfe der Schraube das untere Niveau, bis dass die Quecksilberfläche mit der Spitze in Berührung kommt.

Ungeachtet diese Einrichtung viel gebraucht wird, so steht sie doch der früher beschriebenen an Zweckmäfsigkeit nach; weil das Maafs nicht ganz homogen ist, weil das Elfenbein von den Einflüssen der Witterung nicht ganz unabhängig ist und weil, sobald der Quecksilberspiegel seinen Glanz verliert, was in der Regel in kurzer Zeit geschieht, das genaue Einstellen erschwert wird.

Um den Stand des oberen Quecksilberspiegels genau bestimmen zu

Digitized by Google

können, trägt die das Barometerrohr umgebende Messinghülse ein cylindrisches Stück, *m* (*Fig.* 5), das mit einiger Reibung leicht auf und nieder bewegt werden kann. Es ist, wie die Hülse selbst, und an derselben Stelle mit zwei gegenüberstehenden, jedoch nur in seiner unteren Hälfte eingeschnittenen Spalten versehen, durch die sich die Quecksilbersäule leicht beobachten lässt. Die oberen Ränder dieser beiden gegenüberstehenden Spalten, welche genau in derselben horizontalen Ebene liegen, werden nun so gerückt, dass die Ebene, welche sie erzeugen, die Gipfel der Quecksilberkuppe berührt. Die genauere Einstellung geschieht hierbei vermittelst einer Mikrometerschraube, welche einen Theil des cylindrischen Stücks ausmacht. Der vordere Spalt ist weit genug ausgeschnitten, um die Theilung der Skale nicht zu bedecken, und trägt an dem neben dieser hinlaufenden Rande einen Nonius, der je nach seiner Einrichtung, Zehntel oder Hunderttel der Theilung abzulesen, möglich macht.

Die eben beschriebene Vorrichtung befindet sich an jedem Fortin'schen Gefäfsbarometer, ist jedoch demselben nicht eigenthümlich.

Das auf der Barometerskale aufgetragene Längenmaafs ist meistens die altfranzösische Linie, und muss, wie sich eigentlich von selbst versteht, von einem durchaus zuverlässigen Normalmaafsstab abgenommen seyn. Oft wird auch das Metermaafs oder auch beide neben einander angewendet. Ein anderes als diese Maafse zu wählen, ist nicht zu empfehlen, theils weil man gewöhnlich nicht eine gleich sichere Garantie für die Richtigkeit desselben haben wird; theils weil fast alle wissenschaftlichen Bestimmungen, bei welchen die Kenntniss des Barometerstandes von Interesse ist, sich auf das französische Maafs beziehen.

Ein Gefäfsbarometer, mit Rücksicht auf die hier mitgetheilten Vorschriften ausgeführt, ist nicht nur ein sehr empfindlicher Anzeiger jeder Veränderung des Luftdrucks, sondern gestattet auch, denselben mit grofser Schärfe zu messen. Es eignet sich deshalb vorzugsweise, um die täglichen Schwankungen des Luftdrucks an demselben Orte zu vergleichen. Auch lässt es sich mit derselben Sicherheit als Normalbarometer gebrauchen; d. h. als ein Werkzeug, das niemals seinen Ort verändert und dessen wichtigste Bestimmung ist: die Richtigkeit des Standes anderer Barometer zu controliren. Das Rohr muss jedoch für diesen Zweck einen inneren Durchmesser von wenigstens 6 P. L. erhalten.

Zum Gebrauche als Mittel zum Höhenmessen ist das Gefäfsbarometer, wegen seines beträchtlichen Gewichts, etwas unbequem. Ein Barometer Fortin, so wie sie von Schiek in Berlin sehr geschmackvoll verfertigt werden, wiegt über 5½ Pfund.

Als Abart des Gefäfsbarometers lässt sich das gemeine Barometer, auch Kugelbarometer, Flaschenbarometer und Wetterglas genannt, betrachten. Dieses Werkzeug, welches in neuerer Zeit beinahe den Rang eines nothwendigen Hausgeräthes behauptet, unterscheidet sich von dem Gefäfsbarometer nur dadurch, dass Rohr und Kapsel bei demselben ein einziges Stück ausmachen, und dass die letztere wegen ihrer geringen Weite und unregelmäfsigen Gestalt ein genaues Messen der Quecksilbersäule nicht leicht mehr zulässt. Dies ist aber auch gar nicht die Bestimmung des Wetterglases; es dient vielmehr, wie schon sein Name zu erkennen giebt, den Beobachter in den Stand zu setzen, aus einer annäherenden Kenntniss der eintretenden Schwankungen des Luftdrucks, mehr oder weniger sichere Folgerungen auf die bevorstehenden Witterungsverhältnisse zu ziehen. Ein eigentlicher

Digitized by Google

Maafsstab ist daher an dem Kugelbarometer in der Regel gar nicht angebracht, und nur an dem oberen Theile des Brettes, worauf das ganze Instrument befestigt ist, befindet sich ein getheilter Papierstreifen aufgeklebt, der jedoch, wenn auch seine Stellung vermittelst eines Normalbarometers berichtigt seyn sollte, keinen andern Zweck haben kann, als den, die Gröfse der vorkommenden Schwankungen mit gröfserer Bequemlichkeit zu schätzen.

Zu diesem Zwecke als Apparat zu oberflächlichen meteorologischen Beobachtungen, genügt die gewöhnliche Einrichtung des Wetterglases vollkommen. Nur das wäre vielleicht noch zu bemerken, dass Barometersäulen von weniger als einer Linie Durchmesser, den oft rasch vorübergehenden Aenderungen des Luftdrucks nicht gehörig folgen, und dass daher weitere Röhren bei verhältnissmäfsig weiteren Kapseln, den etwas höheren Preis durch eine gröfsere Empfindlichkeit in ihren Anzeigen ersetzen.

Da die Form des offenen Theiles eines Barometers zu dem eigentlichen Princip desselben in keiner Beziehung steht, so musste man bald auf die Idee kommen, das Gefäfs dadurch zu ersetzen, dass man das Barometerrohr unten heberförmig umbog, es übrigens wie gewöhnlich mit Quecksilber füllte (*Fig.* 6). In der That musste in dem so veränderten Instrumente, die Höhendifferenz des oberen und unteren Quecksilberspiegels, die Gröfse des Luftdrucks eben so bestimmt anzeigen, als dies durch das Gefäfsbarometer geschieht. Nur zeigte sich jede einzelne Schwankung jetzt dem Auge weniger auffallend, indem eine Senkung des oberen Spiegels ein gleichmäfsiges Steigen des unteren und umgekehrt, zur Folge haben musste, also der Effect der eintretenden Veränderungen sich auf beide Endpunkte vertheilte.

Wenn hierdurch das Barometer an Brauchbarkeit zu den gewöhnlichen meteorologischen Beobachtungen verlor, so gewann es andererseits an Werth als Höhenmessinstrument, weil Umfang und Gewicht, unbeschadet seiner Güte, jetzt beträchtlich vermindert werden durfte. Das Heberbarometer hat daher vorzugsweise den Namen Reisebarometer erhalten.

Es versteht sich von selbst, dass jede Messung der Barometersäule zugleich oben und unten vorgenommen werden muss. Zu diesem Behufe geht ein Messingstreifen *) von wenigstens 3 Linien Breite und 1 Linie Dicke, auf dem die Theilung aufgetragen ist, der ganzen Länge des Rohrs herab. Er ist mit dem Rohr auf demselben Brette, aber nur an einem einzigen Punkte, etwa in der Mitte seiner Länge befestigt. Dieser Punkt kann zugleich der Anfangspunkt der Theilung seyn, welche alsdann von hier aus aufwärts und abwärts zählt. An diesem unverrückbaren Maafsstabe befindet sich unten wie oben ein beweglicher Zeiger mit Nonius, der zur genaueren Einstellung dient. Damit aber nicht der untere Zeiger rechts, der obere links von dem Maafse absteht, wie es bei einem gewöhnlichen heberförmig gebogenen Rohre der Fall seyn würde, und wodurch, wenn beide Zeiger nicht genau parallel gerichtet sind (eine Bedingung unter diesen Umständen schwer zu erreichen und noch schwieriger zu

*) Man findet zuweilen die Theilung auf dem Heberrohr selbst angebracht. Dieses Verfahren ist jedoch unsicher; denn da die Theilstriche aufgetragen werden, während das Rohr liegt und leer ist, so kann es, vermöge seiner Elasticität und dem Gewichte des Quecksilbers, später in der stehenden Lage leicht eine von der aufgetragenen verschiedene Länge erhalten.

Digitized by Google

controliren), nothwendig ein constanter Fehler in der Messung herbeigeführt werden müsste, ist es nothwendig, dem Rohr eine Gestalt zu geben, wie sie *Fig.* 7 zeigt. Dieselbe ist zuerst von Gay-Lussac eingeführt worden. Der untere und obere Quecksilberspiegel stehen, wie man sieht, bei diesem Barometer senkrecht unter einander. Hieraus erwächst der Vortheil, dass die Skale beiden Flächen der Quecksilbersäule möglichst nahe gebracht werden kann, und dass die beweglichen Zeiger nach derselben Seite hin von dem Maafsstabe abstehen, wodurch ein genaues Richten derselben, so wie eine Prüfung ihrer richtigen Stellung ungemein erleichtert wird.

Man findet noch häufig Heberbarometer, bei welchen das Rohr auf dem Maafsstab selbst befestigt ist. Hierdurch kann allerdings der Zeiger ganz vermieden und auch an Raum bedeutend gespart werden. Das Erfassen der wahren Höhe der Quecksilberfläche wird jedoch bei dieser Anordnung nicht im geringsten mehr gesichert, als mit Hülfe des auf die gewöhnliche Art eingerichteten Zeigers, der sich einem kleinen Theile der Krümmung des Glasrohrs anschliefst.

Es ist nämlich einleuchtend, dass, wohin man auch den Zeiger gerückt haben mag, es eine Stellung des Auges giebt, in welcher Quecksilberfläche und Zeiger (oder an dessen Stelle irgend ein Theilstrich des Maafsstabs) mit der Axe des Auges in dieselbe gerade Linie fallen. Welche von diesen verschiedenen Lagen des Zeigers nun der wahren Quecksilberhöhe entspricht, wird um so schwieriger zu ermessen seyn, je mehr es dem Beobachter an Uebung gebricht, je näher er das Auge halten muss und je weiter der Zeiger von der Quecksilberkuppe absteht.

Man hat mancherlei Mittel ersonnen, um dieser Fehlerquelle zu entgehen. Eins der zweckmäfsigsten besteht darin, dass man in dem Brette, worauf das Barometer festliegt, an jedem der beiden Beobachtungsorte einen länglichten Spalt fast von der Breite des Rohrs einschneidet, so dass man durch denselben, wenn die Quecksilbersäule zwischen Auge und Licht hängt, die Schwankungen bequem beobachten kann. Oben und unten ist das Rohr von einem 5 bis 6 Linien hohen Messingcylinder umgeben, der mit dem Metallstreifen, welcher den Nonius trägt, zusammenhängt und mit diesem leicht auf und nieder bewegt werden kann. Der untere Rand der cylindrischen Hülse ist eben geschliffen und so gerichtet, dass die Verlängerung seiner Ebne in den Nullpunkt des Nonius fällt und die Skale rechtwinklig durchschneidet. In dem Metallstreifen selbst, welcher die Skale bildet, befindet sich ein Einschnitt, worin die Platte des Nonius sitzt und nur in vertikaler Richtung auf und nieder bewegt werden kann. Die feinere Einstellung geschieht mittelst eines Mikrometers.

Man richtet nun dieses bewegliche Stück ganz so wie die ähnliche Vorrichtung bei dem Gefäfsbarometer, bis die Ebene des unteren Randes der Hülse den Gipfel der Quecksilberkuppe berührt. Man begreift, dass eine falsche Stellung des Auges unter diesen Umständen unmöglich ist. Die cylindrische Hülse muss eine Höhe von 5 bis 6 Lin., theils um der Festigkeit willen, theils darum erhalten, damit sie den Quecksilberspiegel beschattet; denn hierdurch wird die richtige Einstellung sehr erleichtert.

Ein anderes Verfahren, um jeder Täuschung, veranlasst durch eine unrichtige Stellung des Auges, vorzubeugen, ist vor mehren Jahren von Wilh. Weber in Anwendung gebracht, und in *Pogg. Ann. Bd.* 40 *S.* 28 beschrieben worden. »Man wählt einen Streifen von dickem Spiegelglase zur Barometerskale, und foliirt diesen auf der einen Seite seiner ganzen Länge

Digitized by Google

und halben Breite nach, so, dass er in zwei lange schmale Streifen zerfällt, von denen der eine einen Spiegel bildet, der andere durchsichtig ist. Auf der andern Seite, der Gränze des Spiegels und des durchsichtigen Glases gegenüber, wird mit dem Diamanten auf der Glasoberfläche die Skale aufgetragen, so, dass alle Theilstriche zur Hälfte auf der durchsichtigen, zur Hälfte auf der undurchsichtigen Seite liegen. Diese Skale wird, die getheilte Glasfläche nach vorn, vor dem Barometerrohr befestigt, und man stellt das Auge so davor, dass, während man durch den durchsichtigen Streifen die Quecksilberkuppe des Barometers erblickt, dicht daneben im Spiegel das Bild des Auges erscheint. Hängt nun die Skale genau vertikal und sind beide Flächen des Glasstreifens parallel geschliffen, so wird das Auge die richtige Stellung haben, sobald seine Axe sich in gleichem Niveau mit der Quecksilberkuppe befindet; denn in diesem Falle muss die letztere mit dem Augenpunkte und dessen Bild in derselben Horizontalebene liegen. Im Allgemeinen wird man alsdann die Quecksilberkuppe zwischen zwei Theilstrichen der Skale erblicken, und es kommt nur darauf an, diesen Bruchtheil zu bestimmen.

Bei einiger Uebung bringt man es bald dahin, ein Zehntel einer halben Linie ziemlich genau abzuschätzen, mithin in der Längenmessung keinen Fehler zu begehen, der die Gränze von ein Zehntel Linie überschreitet, und dieser Grad der Genauigkeit ist in den meisten Fällen vollkommen genügend. Er wird, wie man sieht, bei dem Weber'schen Barometer erreicht, ohne Beihülfe des Nonius, ohne dass Skale oder Rohr berührt oder etwas daran verrückt wird, durch die bloſse Ansicht des Instruments. Die Construction desselben wird hierdurch bedeutend vereinfacht, und der Preis, unbeschadet seiner Güte, verringert. In der That lässt sich diesem Instrumente, abgesehen von einer gröſseren Zerbrechlichkeit, mit Grund kein anderer Vorwurf machen.

Bei denjenigen Barometern, die mit Mikroskopen versehen sind, ist ebenfalls die richtige Stellung des Auges gesichert, und insofern ein haarscharfes Abmessen der Quecksilbersäule die Zuverlässigkeit der aus barometrischen Messungen gezogenen Resultate zu erhöhen vermag, geschieht es ohne Zweifel durch die Anwendung der Mikroskope. Zu den vollkommensten Barometern dieser Art, gehören die von Schiek in Berlin verfertigten *). Sie sind mit einer sehr weiten Röhre versehen, deren Durchmesser nie unter 6 P. L. beträgt, damit das Quecksilber die nöthige Beweglichkeit besitzt. Diese Röhre ist so gebogen, dass beide Quecksilberkuppen senkrecht unter einander stehen. Der Messapparat besteht aus einem starken Messinglineale von der Länge der ganzen Quecksilbersäule. Dasselbe ist verschiebbar, trägt unten ein festes, oben ein mit dem Nonius verschiebbares Mikroskop mit Fadenkreuz und ist leicht von dem Instrument zu trennen, um auf einem eigends dazu verfertigten Etalon geprüft zu werden. Dieser Etalon, von Messing, und wie die Stäbe für 13° R. ajustirt, enthält auf zwei eingelassenen Silberplatten zwei Striche in dem Abstande von 28 Zoll; mit diesen bringt man die Fadenkreuze der beiden Mikroskope in Coincidenz, indem man zuerst, das mit dem Nonius verbundene auf 28 Zoll stellt, und dann an dem festen Mikroskope mit einer dazu angebrachten Stellschraube nachhilft. Nonius und Skale, die beide auf Silber getheilt sind, liegen in einer Ebne und geben Hundertel der Par. Linie; beiden wird die feine Bewegung durch Mikrometerschrauben

*) Pogg. Ann. Bd. 26, S. 451 Anmerk.

Digitized by Google

ertheilt. Endlich ist das Instrument so aufgestellt, dass man die Skale genau vertikal stellen und in dieser Stellung unverrückbar erhalten kann Von einer an der Mauer durch tief eingelassene und eingegypste Schrauben wohl befestigten dicken Bohle, gehen horizontal zwei starke eiserne Arme ab, von denen der untere eine konische Pfanne von Glockengut und der obere einen Ring trägt. In der Pfanne ruht das ganze Instrument mittelst eines eisernen konischen Zapfens; oben wird es mittelst des Ringes durch einen, mit einem Scharniere versehenen Stift gehalten. Durch Stellschrauben kann der Stift so lange verschoben werden, bis die Prüfung mit dem Senkblei zeigt, dass die Skale vertikal stehe. Die Einrichtung des Stativs erlaubt nicht nur das Instrument, unbeschadet seiner senkrechten Stellung, nach allen Seiten zu drehen, sondern auch es aus der Pfanne zu heben und bis zu einem gewissen Grade zu neigen.

Heberbarometer, welche mit dieser Sorgfalt ausgeführt sind, stehen bei gleicher Weite der Röhren, den besten Gefäfs-Normalbarometern in keinem wesentlichen Punkte nach, sind aber eben so wenig wie diese transportabel.

Das Einfüllen des Quecksilbers lässt sich bei einem heberförmig gebogenen Rohr nicht ganz so leicht wie bei einem geraden Rohr bewerkstelligen. Um den Austritt der Luft zu befördern, empfiehlt Gay-Lussac, einen feinen Eisendraht durch die ganze Länge des Rohrs zu schieben. Da nämlich das Eisen von dem Quecksilber nicht benetzt wird, so bildet sich zwischen der Oberfläche des Drahts und der eindringenden Flüssigkeit eine Art Kanal, wodurch die Luft entweichen kann.

Indessen bei aller Umsicht, die man anwenden mag, enthalten die Heberbarometer in der Regel doch etwas Luft. Um den etwa hieraus entspringenden Fehler theils zu vermeiden, theils denselben in Rechnung nehmen zu können, empfiehlt Kupffer *) beide Schenkel des Barometers zu trennen und in eine mit Quecksilber ganz angefüllte Kapsel von Gusseisen einzulassen. Der Boden dieser Kapsel ist beweglich und gestattet daher das Quecksilber in beiden Röhren beliebig in die Höhe zu treiben, wodurch der Einfluss der eingeschlossenen Luft deutlich werden muss.

Derselbe Zweck kann übrigens auch ohne einen solchen Aufwand von Hülfsmitteln dadurch erreicht werden, dass man in dem offenen Schenkel etwas reines Quecksilber zusetzt oder nach Befinden herausnimmt. Gesetzt, die kürzere Säule ist dadurch um n Linien erhöht worden, so so muss die längere Säule um eben so viel höher gestiegen seyn; wo nicht, so ersieht man hieraus die Wirkung der in der leeren Kammer enthaltene Luft, die nunmehr auf folgende Art in Rechnung genommen werden kann: Der kubische Inhalt der Kammer entspreche dem eines Cylinders von der Weite des Rohrs und von V Linien Höhe; die unbekannte Elasticität der eingeschlossenen Luft sey x; bei dem Zusatze des Quecksilbers habe sich die Säule statt um n Linien, nur um m Linien gehoben, oder es habe eine Depression der Säule von $n - m = e$ Linien stattgefunden; der verminderte Raum der leeren Kammer $V - m$ besitzt, mithin die vergrößerte Elasticität $x + e$ und es ist:

$$V : (V - m) = (x + e) : x$$

Eben so findet man durch einen neuen veränderten Versuch:

$$V : (V - m') = (x + e') : x$$

*) Pogg. Ann. Bd. 26, S. 446.

Digitized by Google

Aus diesen Gleichungen ergiebt sich

$$x = \frac{(V - m)\, e}{m}$$

und für den Fall, dass V durch directe Messung nicht genau genug bestimmt werden kann:

$$V = \frac{(e - e')\, m\, m'}{e\, m' - e'\, m}$$

Der Werth x würde jedem beobachteten Barometerstande zuzufügen seyn, wenn V eine unveränderliche Gröfse vorstellte. Aber V bezieht sich auf eine bestimmte Höhe der Quecksilbersäule. Ist nun diese bedeutenden Schwankungen unterworfen, so kann auch x eine bemerkbare Veränderung erleiden; deren Gröfse dann nach der Formel:

$$x \pm e = \frac{V\, x}{V \mp m}$$

leicht ermessen werden kann.

Man hat das Eindringen der Luft in das Barometer auf mancherlei Weise zu verhindern gesucht. Eins der sichersten Mittel ist sorgfältiges Auskochen, wodurch das Quecksilber zähe-flüssiger wird und am Glase fester anhängt. Im physikalischen Cabinet zu Giefsen befindet sich ein Heberbarometer von 3 Lin. Durchmesser, welches G. G. Schmidt schon vor mehr als 30 Jahren verfertigen liefs, und das bis zum Augenblicke noch nicht eine Spur Luft enthält. Der obere Quecksilberspiegel bildet eine vollkommne Ebne, zum Beweise des häufig wiederholten Auskochens und der starken Adhäsion des Quecksilbers. — Gleichwohl ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil, wie schon bemerkt wurde, durch zu starkes Auskochen das Quecksilber mit Oxyd verunreinigt wird, und weil die zu starke Anziehung des Glases die Beweglichkeit der flüssigen Säule beeinträchtigt, das Ablesen erschwert und die wahre Höhe derselben in Folge eines capillaren Einflusses leicht zweifelhaft macht.

Da wie bekannt, eine reine Platinfläche vom Quecksilber benetzt wird, so ist der Vorschlag gemacht worden, da wo beide Schenkel in einander übergehen, ein kurzes Platinrohr einzuschalten, welches, indem es sich benetzt, der zutretenden Luft den Weg zwischen Röhrenwand und Queksilber versperrt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass durch diese Vorkehrung der gehoffte Zweck wenigstens für einige Zeit erreicht wird.

Gay-Lussac gelang es, die Luft aus den nach ihm genannten Barometern, dadurch auf ziemlich lange Zeit abzuhalten, dass er die Verbindung zwischen beiden Schenkeln durch ein Rohr von kaum mehr als haarröhrchen Dicke bewerkstelligte (s. *Fig.* 8). Bei diesen Barometern wird auch der kurze Schenkel zugeschmolzen und dann bei 0 eine haarfeine Oeffnung angebracht, welche wohl die Luft eindringen, aber kein Quecksilber herauslässt. Die Theilung ist auf dem Glase aufgetragen, und so oft eine Beobachtung geschehen soll, fasst man das Rohr am oberen Theile zwischen zwei Finger, oder man hängt es auf, um demselben eine genügend vertikale Stellung zu geben. Das Messen geschieht ohne Nonius; bedeutende Fehler können dabei nicht begangen werden, weil Quecksilbersäule und Skale so dicht neben einanderstehen. Die einfache Construction und die Leichtigkeit dieses Instruments, machen es zum Gebrauche auf Reisen ganz vorzüglich tauglich. Soll es transportirt werden, so neigt man es langsam, bis das obere Ende ganz angefüllt ist; kehrt man es nun

Digitized by Google

um, so bleibt der lange Schenkel bis zu der sehr verengten Stelle bei *c*, *Fig.* 9 gefüllt, und ein kleiner Rest wird in dem verschlossenen Ende des kurzen Schenkels zurückgehalten.

Bunten, ein geschickter Pariser Glasbläser hat mit dem Gay-Lussac'schen Barometer eine Vorrichtung verbunden, wodurch das Eindringen von Luft in den langen Schenkel unmöglich wird. Der obere weitere Theil desselben wird nämlich nach unten zu einer feinen offenen Spitze ausgezogen, und in einem kurzen, etwas weiteren Rohr, so wie es *Fig.* 10, *a* zeigt, eingelöthet. Mit dem letzteren hängt das, beide Schenkel verbindende Haarröhrchen zusammen. Es ist klar, dass kleine Luftblasen, welche einen Weg durch das enge Rohr gefunden haben sollten, bei *a* zwischen beiden Glaswänden zurückgehalten werden müssen.

Um die Höhenmessbarometer vor dem Zerbrechen zu schützen, ist es durchaus nöthig, die Quecksilbersäule während des Transports festzustellen. Bei dem vorher beschriebenen Instrumente wird diese Bedingung so ziemlich, jedoch nicht vollständig erfüllt. Weit sicherer ist es, das Quecksilber mittelst eines elastischen Stöpsels abzuschliefsen. Zu dem Ende befestigt man an einem dünnen Fischbeinstab einen Stöpsel von Kork, oder besser von Gummi-elasticum und umwickelt denselben mit Seide, so dass er nach unten eine etwas konische Gestalt erhält und in dem offenen Rohr mit mäfsiger Reibung eingeht. Ein zweiter ähnlicher Stöpsel wird, in einigen Linien Abstand über dem ersten angebracht. Soll nun das Barometer zum Transport eingerichtet werden, so neigt man es, um den langen Schenkel auszufüllen. Hierdurch senkt sich das flüssige Metall im offenen Rohr, bis zu der Stelle *c*, *Fig.* 10, wo die Biegung beginnt und wo man das Rohr etwas konisch verengert hat. In diese Verengerung wird der Stöpsel fest eingedrückt und sodann der Fischbeinstab aufserhalb des Rohrs durch eine passende Vorrichtung unbeweglich gemacht. — Der Stöpsel hat zugleich den Nutzen, dass er Quecksilber und Glaswände rein erhält. Auch ist er nachgiebig, um bei etwaiger Vermehrung des Quecksilbervolums durch Erhöhung der Temperatur etwas ausweichen zu können.

Man findet noch oft, dass Reisebarometer, um sie leichter zu machen und ihren Umfang zu verringern, mit sehr engen Röhren versehen werden. Weil jedoch hierdurch die Beweglichkeit der Quecksilbersäule leidet, ist es nicht rathsam, Röhren von weniger als zwei Linien Durchmesser zu wählen. Selbst bei Barometern von dieser Weite wird es noch erforderlich, vor jeder Beobachtung durch gelindes Anschlagen oder mäfsiges Neigen die Säule in Bewegung zu setzen.

Ueberdies müssen alle Barometer dieser Art, um sich auf ihre Anzeigen verlassen zu können, von Zeit zu Zeit mit einem Normalbarometer verglichen werden.

Durch directe, wenn auch mit der gröfsten Genauigkeit angestellte Messung der Quecksilberhöhe erhält man in der Regel keinen vergleichbaren Ausdruck für das Gewicht der Luftsäule; weil Skale und Quecksilber dem verändernden Einflusse der Temperatur unterworfen sind, und weil aufserdem die Capillarität auf das Quecksilber eine gewisse, sich nicht immer gleichbleibende Wirkung ausübt.

Diese verschiedenen Einflüsse erfordern nun jedesmal eine Berichtigung des unmitelbaren Resultats der Beobachtung.

Die Skale, worauf das Pariser Fufsmaafs aufgetragen ist, ist nur richtig für die Temperatur von 13° R. oder 16,25° C. Bei höheren Tempe-

Digitized by Google

raturen wird sie länger, bei niedrigen kürzer als das wahre Maafs. Im ersteren Fall muss daher die abgemessne Höhe zu kurz, im anderen zu lang ausfallen. Kennt man indessen das Ausdehnungsgesetz der Materie, woraus die Skale besteht, so wie die Temperatur, welche sie während der Beobachtung behauptete, so lässt sich dieser Fehler leicht berichtigen. Um die letztere bestimmen zu können, wird auf dem Gehäuse eines jeden guten Barometers und am besten in unmittelbarer Berührung mit der Skale selbst, ein richtig gehendes Thermometer befestigt.

Die Ausdehnung des Messings beträgt für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $^1/_{55500}$ der Länge bei 0^0; setzt man daher die bei t^o gefundene Skalenlänge gleich b, so findet man die corrigirte Länge aus der Proportion:

$$(53300 + 16{,}25) : 53300 + t = b : x$$

Da diese Rechnung, wenn sie oft vorkommt, sehr aufhaltend und die berichtigte Länge von der beobachteten nicht sehr abweichend ist, so thut man besser, die Correction nach einer Näherungsformel vorzunehmen, die hinreichende Genauigkeit gewährt und auf folgende Art berechnet wird.

Man setzt die corrigirte Skalenlänge

$$x = \frac{53316{,}25 + (t - 16{,}25)}{53316{,}25}\, b = b + m\,(t - 16{,}25)$$

und findet $m = \dfrac{b}{53316{,}25}$

Dieser Coëfficient m ist nun zwar eine mit dem abgemessenen Barometerstande veränderliche Gröfse; allein die Veränderungen sind so unbedeutend, dass man nur einen unmerklichen Fehler begeht, wenn man innerhalb der Gränze der Schwankungen von 4 bis 5 Zoll $m = 0{,}006$ annimmt. Man erhält hierdurch die corrigirte Höhe

$$x = b + 0{,}006\,(t - 16{,}25)$$

Indem man sich dieser Nährungsformel bedient und unter der Voraussetzung, dass die Temperatur um 20° über die Normaltemperatur der Skale gestiegen ist (d. h. $36{,}25^o$ beträgt), findet man für die gemessene Länge von

336 Linien, die corrigirte zu 336,12 Linien,

für die Länge von

300 Linien, die corrigirte zu 300,12 Linien.

Die genauere Correction würde aber gegeben haben, im ersten Falle 336,126 Linien, im zweiten 300,113 Linien; d. h. man hat in einem Falle um $^6/_{1000}$, im andern um $^7/_{1000}$ Linien gefehlt; ein Fehler, der geringer ist, als die mögliche Genauigkeit der Abmessungen.

Wenn sich die Skale auf dem Barometerrohr selbst befindet, so kann man die Correction nach der Näherungsformel:

$$x = b + 0{,}003\,(t - 16{,}25)$$

vornehmen. Dieselbe iss nach der Annahme berechnet, dass die Ausdehnung des Glases, für jeden Thermometergrad $^1/_{116100}$ der Länge bei 0° beträgt.

Geschehen die Messungen nicht nach dem Par. F., sondern nach dem neuen französischen Maafse, so hat man sich zu erinnern, dass dieses nur für 0° richtig ist. Man erhält dann die Correctionsformeln:

für Messing $x = b + 0{,}014\,t$

für Glas $x = b + 0{,}0065\,t$

Digitized by Google

Der so berichtigte Barometerstand muss wegen der Temperatur des Quecksilbers eine zweite Correction erfahren, denn diese Flüssigkeit ist bei hohen Temperaturen ausgedehnter und leichter, mithin die Höhe der Säule, welche sie dem Luftdruck entgegensetzt, gröfser als bei niedrigen Temperaturen. Um daher verschiedene Beobachtungen ganz vergleichbar zu machen, müssen sie alle auf dieselbe Temperatur des Quecksilbers reducirt werden. Zu dieser Temperatur pflegt man gegenwärtig die von 0° zu nehmen. Nun beträgt die Verlängerung der Barometersäule nach der directen Bestimmung von Dulong und Petit, für jeden Thermometergrad $^1/_{5550}$ der bei 0° gemessenen Länge.

Der auf 0° reducirte Barometerstand ist folglich:

$$x = \frac{5550\,b}{5550 + t}$$

Auch für diese Berichtigung bedient man sich mit Vortheil einer Näherungsformel von der Gestalt $x = b - nt$, wo nt, je nachdem das Thermometer über oder unter 0 steht, von dem beobachteten Barometerstande abgezogen oder demselben zugefügt werden muss. Wegen der stärkeren Ausdehnung des Quecksilbers reicht jedoch hier ein einziger Coëfficient n nicht mehr aus.

Die folgende Tabelle enthält die verschiedenen Werthe, welche diesem Coëfficienten, je nach dem beobachteten Stande des Barometers gegeben werden müssen, um die auf 0° reducirte Höhe zu finden, ohne dabei die Gränzen der für Barometermessungen überhaupt möglichen Genauigkeit zu überschreiten.

Par. Linien.	n	$n - m$	Par. Linien.	n	$n - m$
342	0,062	0,055	308	0,055	0,050
340	0,061	0,055	306	0,055	0,049
338	0,061	0,054	304	0,055	0,049
336	0,060	0,054	302	0,054	0,049
334	0,060	0,054	300	0,054	0,048
332	0,060	0,054	298	0,054	0,048
330	0,059	0,053	296	0,053	0,048
328	0,059	0,053	294	0,053	0,047
326	0,059	0,053	292	0,053	0,047
324	0,058	0,052	290	0,052	0,047
322	0,058	0,052	288	0,052	0,046
320	0,058	0,052	286	0,051	0,046
318	0,057	0,051	284	0,051	0,046
316	0,057	0,051	282	0,051	0,045
314	0,057	0,051	280	0,050	0,045
312	0,056	0,050	278	0,050	0,045
310	0,056	0,050	276	0,050	0,044

Der Gebrauch dieser Tabelle ist einfach. Gesetzt, die gemessene Barometerhöhe stimmt ganz nahe mit einem der in der ersten Spalte angegebenen Werthe überein, und die Temperatur des Quecksilbers liegt zwischen 0° und 20°, so nimmt man für n die nebenstehende Zahl der zweiten Spalte; liegt die Quecksilbertemperatur über 20°, so wählt man für n die nächst folgende, liegt sie aber unter 0, die nächst vorhergehende Zahl.

Fällt der beobachtete Barometerstand zwischen zwei in der ersten Spalte stehenden Werthe, so liegt auch der zugehörige Coëfficient zwi-

Digitized by Google

schen den beobachteten Coëfficienten, wenn die Quecksilbertemperatur eine mittlere ist. Dagegen für hohe Temperaturen ist es wieder die nächstfolgende, für niedrige Temperaturen die nächstvorhergehende Zahl.

Z. B. der beobachtete Barometerstand ist 331,3; so nimmt man

für $t = 15°, n = 0{,}0595$ und findet $x = 331{,}3 - 0{,}89 = 330{,}41$

für $t = 22°, n = 0{,}059$; $n = 331{,}3 - 1{,}30 = 330$

für $t = -6°$; $n = 0{,}058$; $x = 331{,}3 + 0{,}36 = 331{,}66$

Man hat durch dieses Näherungsverfahren im ersten Falle einen Fehler von 0,007‴, im zweiten von 0,008‴ und im dritten von 0,001‴ begangen. Dieser Fehler beträgt zuweilen eine Kleinigkeit mehr, meistens aber weniger als in dem berechneten Beispiele, und man wird von der Wahrheit niemals weiter als um 0,01‴ entfernt bleiben.

In der Regel werden Quecksilber und Skale nicht genau gleiche Temperatur besitzen. Will man jedoch von dieser immer nur kleinen Differenz absehen, und die Quecksilbertemperatur zugleich für die der Skale nehmen, so lassen sich beide Temperaturcorrectionen zusammen vornehmen. Es ist nämlich, der wahre Barometerstand

$$x = b + m\,(t - 16{,}25) - n\,t$$
$$= b - 16{,}25\,m - (n - m)\,t$$

Die verschiedenen Werthe für $n - m$ sind nun in der dritten Spalte enthalten. Sie werden ganz so wie die Zahlen der zweiten Spalte gebraucht, nur muss noch ferner wegen des Ausdrucks $-16{,}25\,m$ von allen Barometerständen, die zwischen 342 und 312 Linien liegen 0,1‴, von allen tiefer liegenden aber 0,09‴ abgezogen werden.

Die Reduction der Barometerbeobachtungen auf eine bestimmte Temperatur mittelst der angegebenen Näherungsformeln, wird um so mehr eine für alle Fälle ausreichende Genauigkeit gewähren, als eine absolut genaue Bestimmung der Quecksilbertemperatur bis jetzt zu den Unmöglichkeiten gehört, und man sich selbst selten versichert halten darf, nicht einen Fehler von einigen Zehntel Grad gemacht zu haben; ein Fehler, der mehr beträgt, als man durch die weitläuftigere, aber theoretisch genauere Rechnung gewinnen kann.

Die Temperatur des Quecksilbers stimmt nur in einem verschlossenen Zimmer und bei sehr gleichförmiger Temperatur mit derjenigen der Luft überein. In luftigen Räumen und besonders im Freien wird meistens der Wärmegrad des Quecksilbers hinter dem eines frei aufgehängten Thermometers zurückbleiben, d. h. dieses Thermometer wird bei steigender Temperatur höhere, bei sinkender niedrigerer Grade als das Quecksilber zeigen.

Um nun den Temperaturgrad des letzteren in jedem Augenblicke erfahren zu können, pflegt man ein kleines Quecksilberbehälter, in welches ein empfindliches Thermometer Quecksilberdicht eingesetzt ist, in der Mitte der Höhe des Barometergehäuses zu befestigen. Dieses Verfahren ist jedoch nur dann untadelhaft, wenn der Behälter aus einem Stücke des Barometerrohrs verfertigt ist, denn nur in diesem Falle besitzt die Flüssigkeit in beiden gleiche Empfänglichkeit für äufsere Einflüsse.

Vermittelst eines Quecksilberbehälters ohne Wahl lässt sich der Wärmegrad des Barometerquecksilbers um so weniger sicher verbürgen, je weiter es ist und je dickere Wände es besitzt. Aus diesem Grunde giebt auch ein Thermometer das in das Gefäfs eines Gefässbarometers getaucht ist, niemals brauchbare Anzeigen für die Temperatur der Säule. Directe Versuche in dieser Beziehung angestellt, haben gelehrt, dass der

Digitized by Google

Wärmegrad des oberen Theils der Säule der äufseren Temperatur immer näher stand, als derjenige der unteren Masse. Der Unterschied betrug nicht selten 0,5 — 0°,7.

Es ist wahrscheinlich, dass selbst in Heberbarometern die Temperatur des unteren und oberen Theils der Säule nicht immer ganz gleich ist. Jedenfalls reicht schon der kurze Aufenthalt vor dem Instrumente und die Berührung desselben, welche nöthig ist, den Nonius zu rücken, hin, bemerkbare Aenderungen des Wärmegrads zu erzeugen. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, indem man ein Glasrohr mit Quecksilber füllt, ein feines Thermometer hineinschiebt, und nach Herstellung des Gleichgewichts, die Beobachtung eine Minute lang fortsetzt.

Wenn das Rohr eines Heberbarometers an den Beobachtungsstellen von gleicher Weite und cylindrisch ist, so lässt sich die mittlere Quecksilbertemperatur aus der beobachteten Länge der Säule, und zwar mit einer den Messungen selbst entsprechenden Genauigkeit herleiten. Zu diesem Zwecke muss die Skale festliegen, ihr Nullpunkt muss tiefer stehen als die tiefste Lage des unteren Spiegels und es müssen von diesem Punkte aus die Längen beider Quecksilbersäulen gemessen werden. Ihre Differenz giebt den jedesmaligen Barometerstand. Ihre Summe aber bezeichnet eine Gröfse, welche bei gleichbleibender Temperatur unveränderlich ist, so viel auch der Luftdruck sich verändern mag. Ein von einer Beobachtung zur andern eingetretene Veränderung dieser Gröfse giebt uns folglich den Einfluss des Temperaturunterschiedes auf die ganze Masse des Barometerquecksilbers zu erkennen. Angenommen, bei einer ersten Beobachtung und bei der Temperatur 0°, fand man die Summe beider Säulenlängen $= c$; eine spätere Messung gab c'; so ist $c' - c$ die Volumsänderung des Quecksilbers von einer Temperatur zur andern.

Es sey q der kubische Inhalt der ganzen Quecksilbermaafse, f der Querschnitt des cylindrischen Theils des Rohrs, so giebt $q/f = h$ die Höhe eines cylindrischen Raums, der bei einer gewissen Temperatur, z. B. der von 0° von dem Quecksiber ausgefüllt wird. Bei einer anderen Temperatur t würde diese Höhe eine kleine Aenderung erleiden, die man, wenn α den Coëfficienten der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefäfsen vorstellt, durch $h\alpha t$ bezeichnen kann. Nun lässt sich dieselbe Veränderung nach den vorhergehenden Voraussetzungen auch durch $c' - c$ ausdrücken; es ist daher

$$\alpha h t = c' - c \text{ und } t = \frac{c' - c}{\alpha h}$$

Dieses Verfahren, den Wärmegrad des Barometerquecksilbers zu bestimmen, wenn es auch nicht empfohlen werden kann, die Stelle des Thermometers ganz zu vertreten, bietet sich doch als ein vortreffliches Hülfsmittels, um die Temperaturbestimmungen bei einer Reihe von Barometerbeobachtungen zu controliren; denn es ist klar, dass, was auch für Veränderungen eingetreten seyn mögen, der Ausdruck

$$\alpha h = \frac{c' - c}{t}$$

eine constante Gröfse bleiben muss, so oft man die Quecksilbertemperatur richtig beobachtet hat.

Die auf den Gefrierpunkt des Wassers reducirte Barometersäule erfordert gewöhnlich noch einer ferneren Berichtigung wegen der Capillardepression oder wegen des Niederdrucks, den eine Quecksilbersäule in

Digitized by Google

engen Röhren erleidet. Nun weifs man zwar, dass die Gröfse dieser Depression eine Function der Röhrenweite ist und zu derselben in einem nahe umgekehrten Verhältnisse steht. Auch hat man Tabellen entworfen, aus deren Anblick sogleich ersichtlich ist, um wie viel das Quecksilber für einen gewissen Durchmesser des Rohrs niedergedrückt wird. Allein da diese Rechnungen sich auf Quecksilber in offenen Röhren beziehen, die also dem Zutritt der atmosphärischen Feuchtigkeit unmittelbar ausgesetzt sind, so können sie für die in einem Barometerrohr eingeschlossene Säule nicht gebraucht werden; denn die Adhäsion des Quecksilbers zu den Glaswänden, nimmt bei gänzlichem Abschluss der Feuchtigkeit auffallend zu und in gleichem Grade vermindert sich die Capillardepression. Aufserdem hat hierauf, wie schon früher bemerkt wurde, der Zustand der Reinheit, worin sich das Quecksilber befindet, einen entschiedenen Einfluss. Schleiermacher und Eckhart haben deshalb den Vorschlag gemacht, die Depression durch gleichzeitige Berücksichtigung des Röhrendurchmessers und der Höhe der Quecksilberkuppe zu bestimmen. Sie haben zu diesem Behufe, gestützt auf eigene genaue Versuche nach der Formel von La Place die folgende Tabelle berechnet *):

Depression in Millimetern.

mm.	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
0,5	4,975	8,912	12,560	12,616							
1,0	1,262	2,450	4,377	5,581	6,098	6,171					
2,0	0,299	0,595	1,152	1,643	2,037	2,338	2,541	2,658	2,681	2,699	2,712
3,0	0,121	0,242	0,476	0,695	0,839	1,066	1,206	1,316	1,397	1,449	1,473
4,0	0,068	0,120	0,240	0,354	0,460	0,546	0,530	0,702	0,758	0,805	0,838
5,0	0,034	0,069	0,138	0,205	0,247	0,299	0,308	0,390	0,428	0,468	0,476

Man findet für die verschiedenen in der ersten vertikalen Spalte enthaltenen Röhrenweiten, die entsprechenden Depressionen in derselben horizontalen Linie. Die derselben Vertikalspalte zugehörige Höhe der Quecksilberkuppe ist in der obersten Horizontallinie enthalten. Alle Abmessungen sind in Millimetern gegeben.

Von den in dieser Tabelle enthaltenen Werthen ziemlich abweichende Resultate hat Bohnenberger aus einigen, wie es scheint, ebenfalls mit grofser Genauigkeit angestellten Versuchen gezogen **). Da nun der Einfluss der Capillarität in weiten, wenigstens 6 Linien weiten Gefäfsbarometern als verschwindend angesehen werden darf, so bleibt vor der Hand noch immer das sicherste, die Depression in engeren Barometerröhren durch Vergleichung mit einem zuverlässigen Normalbarometer zu berichtigen. Ein solches Instrument ist daher überall, wo es sich darum handelt, ein absolutes Maafs des Luftdrucks zu erhalten, unentbehrlich.

Man begreift in Folge der vorhergehenden Erörterungen, dass die Capillarität auch bei den Heberbarometern nicht ohne Einfluss ist; denn selbst dann, wenn beide Schenkel genau einerlei Weite besitzen, wird man doch in der Regel in dem offenen Rohr, weil hier die Feuchtigkeit freien Zutritt hat, eine bedeutend stärkere Wölbung wahrnehmen. Da hierdurch die Depression vermehrt wird, so folgt, dass Heberbarometer, deren Röhren nicht sehr weit sind den Luftdruck zu hoch angeben.

B.

*) Gehler's phys. Wörterbuch. Neue Auflage. Bd. 1, S. 909.
**) Pogg. Ann. Bd. 26. S. 461.

Digitized by Google

Barsowit, ein in losen Blöcken mit Korund, Zeilanit und Glimmer zu Barsowskoj bei Kyschtimsk im Ural vorkommendes, von G. Rose zuerst beschriebenes Mineral, welches nur dort vorgekommen ist, eine weifse Farbe, und ein specifisches Gewicht = 2,74 — 2,75 besitzt. Vor dem Löthrohr ist es sehr schwer schmelzbar, und seine Zusammensetzung kann nach der Untersuchung von Varrentrapp durch $[3(CaO, MgO) + 2SiO_3] + 3[Al_2O_3 + SiO_3]$ bezeichnet werden. Der Barsowit nähert sich einerseits dem Skapolith, andererseits dem derben Gehlenit v. Kobell's. *R.*

Baryt, Baryterde, Schwererde, Bariumoxyd. BaO. Zusammensetzung: 89,55 Barium, 10,45 Sauerstoff. Atg. = 956,88. Zur Darstellung der reinen Baryterde wählt man am besten das salpetersaure Salz, dessen Krystalle man zerreibt, scharf trocknet, und dann in einer Porzellanretorte so lange der Weifsglühhitze aussetzt, als sich noch Gas entwickelt. Wendet man eine minder hohe Temperatur an, so erhält man stets ein Gemenge von Baryt und Bariumsuperoxyd; auch soll sich, wenn die Hitze nicht hinreichend war, eine Verbindung von Baryt mit Stickstoffoxydul bilden. Statt der Porzellanretorte kann man sich auch eines bedeckten Porzellantiegels bedienen, wiewohl dann unvermeidlich etwas kohlensaurer Baryt entsteht. Ein Uebelstand ist jedoch jedenfalls das Aufblähen des schmelzenden Salzes, wodurch ein Uebersteigen und Verlust gewöhnlich die Folge ist. Mohr hat gezeigt, dass dieser Uebelstand vermieden wird, wenn man den salpetersauren Baryt mit einem gleichen Gewicht schwefelsaurem Baryt vermischt; man kann die Arbeit selbst in einem hessischen Tiegel vornehmen, wenn man die Wände desselben zuvor mit Schwerspathpulver ausstreicht. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Schwerspaths kann man das Gemenge unter einer Decke dieses Materials in einem Tiegel im Sefströmschen Windofen bei dem heftigsten Feuer einschmelzen, ohne dass es steigt. Allein begreiflicherweise ist dieser Handgriff nur anwendbar, wenn es sich um die Darstellung des Hydrats handelt.

Oder man vermischt 100 Theile kohlensauren Baryt mit 6 — 10 Th. Kohlenpulver, bildet daraus mit Hülfe von Tragantschleim Kugeln, welche man, in Kohlenpulver eingehüllt, in einem bedeckten Tiegel ¼ bis 1 Stunde lang vor einem guten Gebläse erhitzt. Die so erhaltene Baryterde enthält jedoch etwas Kohle, und zuweilen unzerlegten kohlensauren Baryt.

Die reine Baryterde besitzt eine grauweifse Farbe, und schmilzt in der Flamme des Knallgasgebläses oder im Focus des Brennspiegels. Nach Fourcroy hat sie ein spec. Gewicht = 4,0. *R.*

Baryt, Bestimmung desselben. Wenige Substanzen können so scharf von anderen getrennt und ihrer Menge nach bestimmt werden, wie der Baryt. Man fällt ihn stets durch Schwefelsäure, und hat nur darauf zu sehen, dass sich der schwefelsaure Baryt vollkommen absetzt, ehe man zu filtriren anfängt, weil im entgegengesetzten Fall die Flüssigkeit häufig trübe durchs Filtrum geht; jedoch ist dies weniger der Fall, wenn man Baryt durch Schwefelsäure bestimmt, als umgekehrt, und besonders, wenn die Flüssigkeit neutral ist, und noch Natronsalze enthält. Nach Gräger vermeidet man diesen Uebelstand, wenn man den schwefelsauren Baryt sich völlig absetzen lässt, alsdann die klare Flüssigkeit mit einer Pipette abzieht, und dem Niederschlage starken Alkohol hinzufügt, worauf man das Ganze auf ein mit verdünntem Alkohol benetztes Filtrum

Digitized by Google

bringt, und den Niederschlag später mit Wasser vollständig auswäscht. Weniger zweckmäfsig ist die Bestimmung des Baryts im kohlensauren Zustande, weil er in diesem nicht ganz unlöslich in Wasser ist; sollte es aber nöthig seyn, so wendet man am besten ein Gemenge von kohlensaurem und kaustischem Ammoniak an. Der Niederschlag kann nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht werden.

1,00 schwefelsaurer Baryt = 0,65628 Baryt.
1,00 kohlensaurer Baryt = 0,77586 Baryt.

R.

Barythydrat. Die Baryterde verbindet sich mit dem Wasser zu einem Hydrat; feuchtet man sie mit Wasser an, so erhitzt sie sich sehr stark, so dass sie dabei zuweilen ins Glühen geräth, (*Döbereiner*). Ist die Menge des Wassers nicht sehr grofs, so zerfällt sie zu einem feinen Pulver; ist sie gröfser, so bildet sich eine harte krystallinische Hydratmasse. Im reinen Zustande erhält man das Barythydrat durch Schmelzen seines krystallisirten Hydrats im Silbertiegel bei Rothglühhitze. In diesem Znstande bildet es beim Erstarren eine weifse, stark alkalische Masse von krystallinischem Gefüge, welche auch in sehr hoher Temperatur ihr Wasser nicht verliert. Mit Krystallwasser verbunden erhält man es durch Abdampfen seiner Auflösung bis zum Krystallisationspunkt. Unter den übrigen Methoden, diese Verbindung darzustellen, verdient zunächst jene von Darcet und A. Vogel Erwähnung, wonach man eine Auflösung von Schwefelbarium mit Kupferoxyd kocht, bis die Flüssigkeit Bleisalze nicht mehr schwarz fällt, worauf man sie vom Schwefelkupfer abfiltrirt, und zum Krystallisiren bringt. Anfrye und Darcet haben vorgeschlagen, ein Barytsalz durch Kalihydrat zu fällen, den Niederschlag mit kaltem Wasser oder Weingeist zu waschen, ihn in heifsem Wasser aufzulösen und zu krystallisiren. Sehr gute Resultate erhält man, wenn man nach Mohr ätzenden Baryt darstellt, und das Gemenge desselben mit Schwerspath mit Wasser auskocht, und heifs filtrirt. W. Artus vermischt 130 Thle. krystallisirten salpetersauren Baryt mit 87½ Thlen Eisenfeile, und glüht diese Mischung entweder in einem Porzellan- oder Platintiegel, oder selbst in einem hessischen Tiegel so lange, bis das Ganze ruhig zu fliefsen anfängt; die schwarzgraue Masse wird nach dem Erkalten gepulvert und mit kochendem Wasser ausgezogen. Mohr bemerkt zu dieser Methode, dass sich dabei stets ein Theil des Baryts mit Eisenoxyd zu einer unlöslichen Verbindung vereinige.

Dieses krystallisirte Barythydrat besitzt einen ätzend alkalischen Geschmack, und wirkt giftig. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, und erstarrt hierauf zu wasserfreiem Barythydrat. An der Luft ziehen die Krystalle Kohlensäure an, werden weifs, und zerfallen zu Pulver. Sie lösen sich nach Davy in 20 Theilen kaltem, und 2 Thlen kochendem Wasser auf; nach Th. de Saussure enthalten 100 Th. Wasser, welche bei 18° C. mit Barythydrat gesättigt sind, 2,5 Thle desselben; bei 1° C. enthält dieselbe Menge Wasser 1,45 Baryt; hiernach würde 1 Thl. Barythydrat sich in 39 Thlen Wasser von 18°, und in 68 Thlen von 1° auflösen.

Das Barythydrat enthält 1 At. Wasser oder 10,52 Proc.

Ueber die Menge des Krystallwassers sind die Angaben verschieden. Nach Bucholz enthalten die Krystalle im Ganzen 50 Procent Wasser, nach Dalton 70 Proc., nach Noad 53,06 Proc.; nach Phil-

Digitized by Google

lips 52,72 Proc.; nach Smith 51,72 Proc. Abgesehen von Daltons Angaben, schwanken die übrigen zwischen 8 und 9 Atomen Wasser, denn 8 At. würden = 51,41 Proc., 9 At. hingegen = 54,04 Proc. seyn.

Barythydrat im Ueberschuss mit Kohle erhitzt, liefert kohlensauren Baryt und freies Wasserstoffgas; in Kohlenoxydgas erhitzt, erhält man Kohlensäure und Wasserstoffgas. (Pelouze und Millon.) *R.*

Barytsalze. Sie besitzen ein beträchtliches spec. Gewicht, sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist, haben im auflöslichen Zustande einen unangenehmen bitteren Geschmack, und giftige Wirkung auf den thierischen Organismus. Vorzüglich charakterisirt sind sie dadurch, dass in ihren Auflösungen, selbst bei der stärksten Verdünnung, Schwefelsäure einen in Chlorwasserstoffsäure unauflöslichen Niederschlag erzeugt. Von den ihnen in vieler Beziehung ähnlichen Strontiansalzen unterscheiden sie sich theils dadurch, dass ihre concentrirten Auflösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie von Kaliumeisencyanür gefällt werden, theils durch die Eigenschaft des Chlorbariums, der Flamme des Alkohols, welcher darüber abgebrannt wird, eine grünlichgelbe Färbung zu ertheilen. Niederschläge entstehen in den (neutralen) Auflösungen von Barytsalzen aufserdem durch kohlensaure, oxalsaure, phosphorsaure, chromsaure, bernsteinsaure, jodsaure, bromsaure, arseniksaure, borsaure Alkalien u. s. w., allein sie sind sämmtlich in Chlorwasserstoffsäure auflöslich. *R.*

Barytspath hat man die krystallisirten Abänderungen des Schwerspaths genannt.

Barytocalcit, ein in zwei- und eingliedrigen Krystallen vorkommendes Mineral, welches vor dem Löthrohre kaum schmilzt, nur in starkem Feuer an der Oberfläche grünlich verglast, und nach der Formel $(BaO + CO_2) + (CaO + CO_2)$ zusammengesetzt ist. *R.*

Basalt, ein Gebirgsgestein, welches ein sehr inniges Gemenge mehrerer Mineralgattungen, jedoch mit sehr bestimmtem Charakter, darstellt. Darunter sind Augit oder Hornblende, Labrador oder Nephelin, Magnet- und Titaneisen, Olivin und ein oder mehre Zeolithe die vorzugsweise charakteristischen. Alle diese Fossilien kommen auch häufig in gröfseren Massen ausgeschieden im Basalt vor. Seine chemische Untersuchung erhielt erst einen gewissen Werth, als C. Gmelin zeigte, dass man durch Säure das Gestein in einen zersetzbaren und einen nicht zersetzbaren Antheil sondern könne, und alle späteren Untersuchungen sind auf diese Art ausgeführt worden. Doch genügt dies für die genauere Bestimmung der einzelnen Mineralgattungen noch keineswegs, deren Trennung mittelst chemischer Mittel allerdings sehr schwierig seyn dürfte, denn bei Anwendung schwacher Säuren werden Olivin und Magneteisen nur theilweise zersetzt und aufgelöst, und durch stärkere erleidet auch ein Theil des Labradors und Augits eine Zersetzung. Zwar hat Girard in neuester Zeit einige Versuche über die Einwirkung verschiedener Säuren auf die den Basalt bildenden Mineralien angestellt, ohne jedoch daraus eine hinlängliche scharfe Trennungsmethode der einzelnen ableiten zu können. Aus diesem Grunde gelingt es auch fast niemals, die Art des Zeoliths aus der Analyse zu bestimmen.

Girard hat gezeigt, dass der Wassergehalt des Basalts, welcher im

Digitized by Google

Mittel 2,5 Procent ausmacht, ihn sogleich von den Laven unterscheidet, welche nur eine geringe Menge hygroskopischen Wassers einschliefsen. *R.*

Base nennt man allgemein jede Substanz, welche die Fähigkeit besitzt, sich mit einer Säure oder einem säurewerthigen Körper zu verbinden. Der Begriff von Base ist aus dem vom Alkali (s. dieses) entstanden; es ist die Verallgemeinerung von diesem. In jeder Verbindung spielt der eine Bestandtheil die Rolle der Säure, der andere die der Base. Jenen nennt man auch den electro-negativen, diesen den electro-positiven Bestandtheil, weil, wenn die Verbindung von der Art ist, dass sie durch den Strom einer Volta'schen Säule zersetzt wird, der erstere zum positiven, der letztere zum negativen Pole wandert. So ist im Wasser der Wasserstoff die Base, der Sauerstoff die Säure oder der säurewerthige Körper. In diesem Sinne fällt die Bedeutung des Wortes Base mit dem von Radikal zusammen. Häufig beschränkt man aber den Begriff von Base auf den einen Bestandtheil salzartiger Verbindungen. Die Base heifst dann speciell Salzbase, und der ganze Unterschied zwischen ihr und einem Alkali läuft daraus hinaus, dass sie nicht wie diese auf Pflanzenfarben zu wirken braucht. Bis auf diesen Unterschied halten auch Basicität und Alkalinität zusammen. Ein Körper ist um so basischer, je besser und fester er Säuren zu binden vermag. Basische Salze sind solche, die mehr Base enthalten, als zum Constituiren der neutralen Salze erforderlich ist. *P.*

Basenbilder und Säurebilder oder *Corpora amphigenia* hat Berzelius die Gruppe von einfachen Körpern genannt, welche sowohl Säuren als Salzbasen bilden. Diese Körper sind Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur. Die Verbindungen des Schwefels z. B. mit denjenigen Metallen, deren proportional zusammengesetzte Oxyde Basen sind, verhalten sich wie Basen gegen solche Schwefelmetalle, deren entsprechende Oxyde Säuren sind. Gleich wie also die Sauerstoffsäuren oder electronegativen Oxyde die Eigenschaft haben, sich mit basischen oder electropositiven Oxyden zu verbinden, so verbinden sich die Sulfide, Selenide und Telluride, d. h. die Säuren, die an der Stelle des Sauerstoffs das Radical mit Schwefel, Selen oder Tellur verbunden enthalten, mit Schwefel-, Selen- oder Tellur-Basen, d. h. mit Basen, worin der Sauerstoff durch einen jener drei Körper vertreten ist. Die hieraus entspringenden Salze werden Amphidsalze genannt. *Wr.*

Basen, organische. Unter organischen Basen begreift man im engern Sinne eine Klasse von zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körpern, welche die Eigenschaften der basischen Metalloxyde besitzen, Materien also, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden und die Metalloxyde in ihren Verbindungen zu vertreten vermögen. Die Oxyde des Aethyls und Methyls sind ebenfalls organische Basen, aber von besonderer Art, sie vereinigen sich mit Säuren und heben ihre sauren Eigenschaften völlig auf, allein diese Verbindungen besitzen nicht den Charakter der Salze. Der allgemeinste Charakter von allen Salzen ist die Vertretbarkeit ihrer Säure durch eine andere Säure und der Basis durch eine andere Basis. Nehmen wir schwefelsaures Natron und salpetersauren Baryt und mischen sie zusammen, so wissen wir, dass Baryt und Natron ihre Säuren, oder was das nemliche ist, dass Schwefelsäure und Salpetersäure ihre Basen tauschen; sie vertreten sich gegenseitig. Dieser Charakter fehlt

Digitized by Google

den Verbindungen des Methyls und Aethyls, ihre Säuren können auf diese Weise nicht vertreten werden durch andere Säuren, und die genannten Basen sind unfähig, ein Metalloxyd aus einer Salzverbindung auszuscheiden und zu vertreten, diese Fähigkeit besitzen aber die stickstoffhaltigen Verbindungen, die man organische Basen nennt.

Die gröfsere Anzahl der organischen Basen findet sich fertig gebildet in Pflanzen und Pflanzensäften vor, sie heifsen vegetabilische oder Pflanzenbasen, andere können künstlich in gewissen Zersetzungsprocessen erzeugt werden. Diejenigen unter den Pflanzenbasen, welche in ihrer wässrigen oder weingeistigen Lösung gerötheten Lackmus wieder in Blau zurückführen oder Curcumapapier braun färben, heifsen auch organische Alkalien, Alkaloide.

Die in der Natur vorkommenden organischen Basen sind folgende: Aconitin, Aricin, Atropin, Brucin, Chelerythrin, Chelidonin, Chinin, Cinchonin, Codein, Colchicin, Coniin, Corydalin, Curarin, Daturin, Delphinin, Emetin, Hyoscyamin, Jervin, Morphin, Narcein, Narcotin, Nicotin, Pelosin, Pseudomorphin, Sabadillin, Solanin, Strychnin, Thebain und Veratrin.

Minder gut bekannte, noch problematische organische Basen sind: Apirin, Azaridin, Blanchinin, Buxin, Carapin, Castin, Chioccin, Crotonin, Cynapin, Daphnin, Digitalin, Esenbeckin, Eupatorin, Euphorbiin, Fumarin, Glaucin, Glaucopicrin, Jamaicin, Menispermin, Paramenispermin, Pitayin, Sanguinarin, Staphisain, Surinamin und Violin. Ferner zwei Basen in der Carthagena Chinarinde und der Chinovarinde.

Künstlich dargestellte organische Basen besitzen wir im Ammelin, Ammelid, Melamin, Krystallin, im Harnstoff, in dem durch Entschwefelung des Senfölammoniaks erhaltenen basischen Körper und den von Unverdorben in dem flüchtigen Thieröl (Ol. animal. Dippel.) entdeckten, übrigens noch problematischen Basen, dem Odorin, Ammolin und Animin.

In dem Opium wurde von Sertürner 1804 die erste vegetabilische Base, das Morphin, entdeckt, aber die Darlegung ihrer merkwürdigen Eigenschaften erregte damals keineswegs die Aufmerksamkeit, die sie in so hohem Grade verdiente; sie kam zu der Zeit, wo alle Kräfte und Ideen sich der anorganischen Chemie mit aufserordentlichem Erfolg zugewendet hatten, wo man kaum erst die metallische Natur der Alkalimetalle bewiesen hatte. Die Entdeckung zusammengesetzter Verbindungen, die mit den Metalloxyden so viele Eigenschaften gemein haben, kam zu früh, um das Interesse der Chemiker zu erwecken. Um den Werth einer Entdekkung zu beurtheilen, muss man stets einen Maafsstab haben, welcher damals fehlte, wo die Grundlagen unserer gegenwärtigen Vorstellungen sich erst ordneten. Dieser Maafsstab ist das Eingreifen der Entdeckung in die Forschungen der Zeit; wenn die für die Wissenschaft erfolg- und einflussreichste Thatsache zu einer Zeit aufgefunden wird, wo sie isolirt mit keiner bekannten in Verbindung gebracht werden kann, so geht sie für diese Zeit nutzlos vorüber und gewinnt erst dann ihren wahren Werth, wenn die Ideen zu ihrer Schätzung vorbereitet, man kann sagen, wenn sie reif zur Auffassung geworden sind, während eine bei weitem minder wichtige Entdeckung, minder wichtig nemlich für das Ge-

Digitized by Google

bände der Wissenschaft, wenn sie grade zu einer Periode gemacht wird, wo sie zur Lösung gewisser Fragen beiträgt, mit denen man sich grade beschäftigt, ihrem Urheber eine ephemere Berühmtheit sichert.

Es ist in der That zu merkwürdig, um nicht der Erwähnung zu verdienen, dass vierzehn Jahre vergingen, ehe die Entdeckung der ersten organischen Basis Früchte trug, ehe sich aus ihr neue Entdeckungen entwickelten, und dies geschah erst, als Gay-Lussac auf ihre Wichtigkeit aufmerksam machte. In Deutschland war alles gethan worden, um ihren Einfluss zu schwächen, und es blieb ausländischen Chemikern vorbehalten, sie zum Vortheil der Wissenschaft und zu ihrem eigenen auszubeuten. Dies ist denn auch mit grofsem Erfolg geschehen.

Nachdem man nemlich beobachtet hatte, dass dem Morphin ein grofser Theil der arzneilichen oder giftigen Wirkungen des Opiums angehörte, so lag die Vorstellung nahe, Substanzen von ähnlichen Eigenschaften in anderen wirksamen Arzneistoffen aufzusuchen. Die Zweifel über die Existenz des Morphins waren von Robiquet beseitigt worden. Indem sie genau den von Sertürner eingeschlagenen Weg verfolgten, gelang es Pelletier und Caventou, in den Chinarinden, den Strychnosarten, und in anderen Pflanzenstoffen neue organische Basen aufzufinden, welche bemerkenswertherweise die Arzneiwirkungen derselben in concretem Zustande in sich schlossen, in der Art, dass die Pflanzenstoffe, die Rinden, Saamen oder Wurzeln, nachdem die organische Base daraus entfernt worden, keine Art von Wirksamkeit mehr darbot.

Die Chemie wurde durch diese Entdeckungen nicht allein durch eine Reihe von Stoffen der merkwürdigsten Art bereichert, sie waren in gleichem Grade für die Arzneikunde und für den Handel von Wichtigkeit. Die Chinarinden verdanken ihre Wirksamkeit ihrem Gehalt an Chinin und Cinchonin, aber die verschiedenen Chinasorten enthalten diese Basen in sehr ungleichen Verhältnissen, vor ihrer Auffindung war natürlich dieser Maafsstab ihres Werthes unbekannt. Daher kam es denn, dass die durch Erfahrung der Aerzte ausgemittelte Wirkung einer gewissen Dosis, von einer Sorte Chinarinde, dieser einen Sorte einen vorzüglichen Werth gab, welcher, der ausschliefslichen Nachfrage wegen, den Werth anderer, wie man später fand, weit wirksamerer Rinden um's Dreifache oder Vierfache überstieg. Die Kennzeichen dieser einen Rinde, ihre Form, Beschaffenheit und Farbe bestimmten, als Waare betrachtet, ihren Preis, und alle anderen Sorten Chinarinde, welche die Eigenschaften der gesuchten nicht besafsen, sie hatten und erhielten einen weit geringeren Handelswerth. Jetzt, wo man aus den Rinden den wirksamen Bestandtheil auszieht, steht ihr Werth im Verhältniss zu ihrem Gehalte daran, und kein Stück der abgeschälten Rinde des Baumes wird verloren gegeben, sobald sie nur eine Spur ausziehbaren Chinins oder Cinchonins enthält. Dieselbe Aenderung in der Beurtheilung des Werthes der Opiumsorten und anderer Arzneistoffe hat sich durch die Entdeckung der in denselben enthaltenen wirksamen Bestandtheile ergeben.

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung der vegetabilischen Basen, die, wie das Morphin, im Wasser unlöslich sind, besteht darin, dass der Pflanzenstoff mit einer verdünnten Säure ausgezogen wird, die mit denselben ein lösliches Salz bildet. Diese Auflösung wird nach der Concentration durch Abdampfen oder gradezu mit einem löslichen Alkali, mit Ammoniak, Kalkhydrat, kohlensaurem Natron schwach übersättigt, wo denn die Pflanzenbase, wiewohl gefärbt und unrein, niederfällt. Die weitere Aufgabe

Digitized by Google

besteht jetzt darin, die niedergeschlagene Basis von den beigemischten fremden Materien zu befreien, und dies geschieht, wenn sie in der Wärme und Kälte ungleich in Alkohol löslich ist, durch Krystallisation aus Alkohol, oder wenn sie mit einer Säure ein leicht krystallisirbares Salz bildet, so wird sie damit genau gesättigt, und nachdem das Salz durch wiederholte Krystallisation, Behandlung mit Kohle etc. gereinigt und weifs geworden ist, so erhält man daraus durch Praecipitation mit reinem kohlensaurem Natron die reine Pflanzenbase.

Diese Darstellungsmethode setzt, wie sich von selbst versteht, voraus, dass die Pflanzenbasis unlöslich oder sehr schwerlöslich im Wasser ist, eine Eigenschaft, die allerdings den meisten, aber nicht allen zukommt.

Die Gewohnheit, Eigenschaften von bekannten Verbindungen, ähnlichen, wiewohl unbekannten, bei Untersuchungen zu unterlegen, ist der Grund gewesen, warum manche organische Basen erst sehr spät entdeckt wurden. Bei der Darstellung von salzsaurem Morphin nach der Methode von Robertson und Gregory erhielt Robiquet ein weifses krystallisirtes Salz, aus dem er durch Fällung mit einem löslichen Alkali bemerklich weniger Morphin erhielt, als er nach der bekannten und ausgemittelten Zusammensetzung des Salzes hätte erhalten müssen. Das hier dem Anschein nach verlorne Morphin, es musste in der Flüssigkeit nach der Fällung enthalten seyn; indem er sie einer genauern Untersuchung unterwarf, entdeckte er darin das Codein, eine der interessantesten, im Wasser leicht löslichen organischen Base.

Bei der Darstellung der im Wasser nicht löslichen vegetabilischen Basen ist schon früh beobachtet worden, dass manche davon in den alkalischen Fällungsmitteln leichtlöslich sind; so ist z. B. Chinin in warmem Ammoniak leicht löslich, und Morphin in Kalk und kaustischen fixen Alkalien; man muss deshalb zur Fällung des Chinins sich der kohlensauren fixen Alkalien, und zu der des Morphins sich des Ammoniaks bedienen, wenn man Verlust vermeiden will.

In dem Opium sind drei organische Basen enthalten, welche durch die Verschiedenheit in dieser Eigenschaft entdeckt wurden. Wird ein schwachsaurer Auszug von Opium mit Kalkmilch übersättigt, so schlägt sich Thebain nieder, Codein und Morphin bleibt gelöst; vermischt man nun die alkalische, von dem Thebain getrennte Flüssigkeit mit Salmiaklösung, so entsteht Chlorcalcium und freies Ammoniak, in welchem Morphin nicht löslich ist, es scheidet sich in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages aus und Codein bleibt in Auflösung.

Es giebt organische Basen, welche löslich im Wasser und dabei flüchtig sind; die erste dieser flüchtigen Basen, das Coniin, ist von Geiger entdeckt worden; die Darstellung dieser Klasse von Basen ist sehr einfach. Das Kraut, die Blüthen, Wurzeln oder Samen, worin die flüchtige Basis enthalten ist, werden mit einer schwachen Kalilauge der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser ist gesättigt mit der Basis und gewöhnlich milchicht getrübt von einem Ueberschuss davon, es enthält gewöhnlich freies Ammoniak, dessen Gegenwart von einer Portion der zersetzten Basis herrührt. Wird das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, im concentrirten Zustande mit Aetzkali vermischt, und die Masse in einem verschliefsbaren Gefäfse mit Aether digerirt, so löst dieser die abgeschiedene vegetabilische Basis und das Ammoniak auf, und diese aetherische Lösung hinterlässt, in einer Retorte im Was-

Digitized by Google

serbade abgedampft, indem Aether und Ammoniakgas entweichen, die vegetabilische Basis in reinem Zustande.

Zu den organischen Basen, welche bis jetzt in der Natur nicht angetroffen wurden, sondern in Laboratorien künstlich erzeugt werden, gehören Ammelid, Ammelin, Melamin, Krystallin (Anilin), sowie einige von Unverdorben in den Destillationsprodukten thierischer Körper entdeckte Körper, deren Existenz übrigens von Reichenbach zweifelhaft gemacht worden ist (s. Destillationsprodukte thierischer Körper).

Als eine der merkwürdigsten organischen Basen muss der selten fehlende Bestandtheil des Harns der Thiere, der Harnstoff, angesehen werden. Wie man weifs, kann der Harnstoff künstlich durch Zusammenbringen von Cyansäurehydrat mit Ammoniak hervorgebracht werden; indem sich diese Körper mit einander vereinigen, treten ihre Elemente zu einer neuen Form zusammen, in der die Cyansäure und das Ammoniak ihre Haupteigenschaften gänzlich verlieren. Der Harnstoff bildet mit Säuren krystallisirbare Verbindungen, in denen die Säuren vertreten werden können durch andere Säuren, und obwohl er für sich keine alkalische Reaction besitzt und alle seine Salzverbindungen sauer reagiren, so muss er nichts desto weniger zu den organischen Basen gerechnet werden.

Das flüchtige Oel des Senfsamens, ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Stickstoff und Schwefel und durch die Abwesenheit des Sauerstoffs, verhält sich mit Ammoniak in Berührung ähnlich wie Cyansäurehydrat; der durchdringende Geruch des Oels und des Ammoniaks beide verschwinden, es entsteht ein weifser, krystallinischer, in Wasser, Aether und Alkohol löslicher Körper, welcher frei ist von Sauerstoff, und wie das Ammoniak mit Platinchlorid und Sublimat unlösliche Verbindungen bildet. Das merkwürdigste bei dieser Verbindung ist, dass sie, mit Quecksilberoxyd, Silberoxyd oder Bleihyperoxyd in Berührung, ohne die geringste Ammoniakentwickelung ihren Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und in einen neuen Körper übergeht, welcher nicht flüchtig ist, eine stark alkalische Reaktion und die Fähigkeit besitzt, Säuren zu neutralisiren, sich mit Quecksilberchlorid zu einer weifsen, dem Chlorquecksilberamid in seiner Beschaffenheit ähnlichen und mit Platinchlorid zu einer gelben Verbindung zu vereinigen (Robiquet). Es ist hier offenbar eine organische Basis entstanden, an deren Bildung, ähnlich wie beim Harnstoff, die Elemente des Ammoniaks Antheil genommen haben.

Es ist von einigem Interesse, sich mit einer Vorstellung bekannt zu machen, die man sich geschaffen hat, um die Eigenschaften der stickstoffhaltigen organischen Basen zu erklären. Es lässt sich mit genügender Sicherheit darthun, dass der Sauerstoff dieser Basen an ihren alkalischen Eigenschaften keinen Antheil hat, und alles scheint darauf hinzudeuten, dass diese Eigenschaften abhängig sind von ihrem Stickstoffgehalte.

Diese Vorstellung ist hervorgegangen aus dem chemischen Verhalten des Ammoniaks, das man als den Typus aller organischen Basen und als diejenige betrachten kann, welche die einfachste Zusammensetzung besitzt.

Aus dem Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, zu Quecksilberchlorid und zu gewissen organischen Säuren geht unläugbar hervor, dass eine gewisse Quantität seines Wasserstoffs ersetzbar ist durch einfache Körper und durch zusammengesetzte, welche die Rolle von einfachen spielen. Wir wissen in der That, wenn Kalium und Natrium in Ammoniakgas erhitzt werden, dass beide 1 Aequivalent Wasserstoff daraus abscheiden, welcher vertreten wird durch 1 Aeq. Kalium oder Natrium;

Digitized by Google

diese Verbindungen nehmen, wenn wir $N_2 H_4$ mit Amid = Ad bezeichnen, folgende Form an:

Wasserstoffamid (Ammoniak)	Kaliumamid	Natriumamid
$H_2 + Ad$	$K + Ad$	$Na + Ad$

Wenn man die Verbindung $N_2 H_4$, nemlich das Amid, als ein zusammengesetztes Radikal betrachtet, welchem die Eigenschaften von Radikalen zukommen, die den Eigenschaften der Säure-Radikale entgegengesetzt sind, so ist es klar, dass das Ammoniak eine Wasserstoffverbindung eines basischen Radikals darstellt, in seiner Zusammensetzung ähnlich dem Cyanwasserstoff ($H_2 + Cy_2$), aber entgegengesetzt in allen seinen Eigenschaften. Der Cyanwasserstoff verhält sich wie eine Säure, der Amidwasserstoff besitzt alkalische Eigenschaften, eine Verschiedenheit, welche abhängig ist von dem Charakter der zusammengesetzten Radikale, die sie enthalten. Wir wissen nun, dass das Amid (das zusammengesetzte Radikal im Ammoniak) den Sauerstoff in vielen organischen Säuren, Aequivalent für Aequivalent, vertreten kann, und wir finden, dass die neuen Verbindungen, welche auf diese Weise entstanden sind, den Charakter als Säure gänzlich eingebüfst haben, es entstehen ganz indifferente Stoffe, deren Zusammensetzung aus folgender Uebersicht erhellt:

Oxalsäure	Bernsteinsäure	Fumarsäure	Benzoesäure
$C_2 O_2 + O$	$C_4 H_4 O_2 + O$	$C_4 H_2 O_2 + O$	$C_4 H_{10} O_2 + O$
$C_2 O_2 + Ad$	$C_4 H_4 O_2 + Ad$	$C_4 H_2 O_2 + Ad$	$C_4 H_{10} O_2 + Ad$
Oxamid	Succinamid	Fumaramid	Benzamid

Wenn die Radikale der Oxalsäure, Bernsteinsäure, die, mit Sauerstoff vereinigt, Verbindungen bilden von entschieden sauren Eigenschaften, wenn diese Radikale, mit Amid vereinigt, ihren Charakter als Säureradikale gänzlich einbüfsen, so ist auf der andern Seite der Schluss nicht widersinnig, dass das Amid, mit zusammengesetzten Radikalen vereinigt, die ihm in seinen Eigenschaften näher stehen, dass es mit diesen Verbindungen bildet, die den Charakter des Ammoniaks besitzen, welche also organische Basen sind, dass selbst Säureradikale übergehen können in organische Basen, wenn das Amid damit höhere (an Amid reichere) Verbindungen eingeht. Nach der Ansicht von Dumas muss die Constitution des Harnstoffs durch die Formel $C_2 O_2 + 2$ Ad ausgedrückt werden; wenn wir diese Formel nun mit der des Oxamids vergleichen, so ist es augenfällig, dass beide dadurch von einander verschieden sind, dass der Harnstoff doppelt soviel Amid enthält, wie das Oxamid; das letztere ist aber ein neutraler Körper, der erstere ist eine organische Basis.

Erinnern wir uns ferner an die Zusammensetzung einer sauerstofffreien organischen Basis, an das Melamin, das zu der Cyanursäure in der nämlichen Beziehung steht, wie Oxamid zu Oxalsäure, vergleichen wir die Zusammensetzung beider mit einander, so ergiebt sich, dass das Melamin Cyanursäure ist, in welcher aller Sauerstoff vertreten ist durch seine Aequivalente an Amid, es ist eine Verbindung von 1 At. des Cyanursäure-Radikals mit 3 At. Amid

Cyanursäure	Melamin
$Cy_6 + O_3$	$Cy_6 + Ad_3$

Die Cyanursäure ist aber eine mächtige organische Säure, das Melamin eine starke organische Basis.

Digitized by Google

Wenn wir im Stande wären, den Sauerstoff in dem Aethyl- und Methyloxyd, in den Oxyden von zwei basischen Radikalen zu vertreten durch 1 Aeq. Amid, so würden wir, ohne den geringsten Zweifel, Verbindungen haben, die sich ganz dem Ammoniak ähnlich verhalten würden. In einer Formel ausgedrückt würde also eine Verbindung $C_4 H_{10} + N_2 H_4 = Ae + Ad$ basische Eigenschaften besitzen. Es ist nun neuerdings von Fritzsche das von Unverdorben entdeckte Krystallin, was alle Eigenschaften des Ammoniaks als Salzbasis betrachtet besitzt, untersucht worden, seine Formel ist $C_{12} H_{14} N_2$, und es ist leicht möglich, dass es die Amidverbindung eines dem Aethyl ähnlichen Radikals $C_{12} H_{10} + Ad$ darstellt. So ist es denn, wie erwähnt, denkbar, dass die organischen Basen Amidverbindungen sind, worin 1 Aeq. Wasserstoff ersetzt und vertreten ist durch ein zusammengesetztes Radikal, ähnlich dem Amid selbst, in seinen chemischen Eigenschaften. Diese Radikale könnten wie das Cyan Stickstoff, sie könnten Sauerstoff enthalten, wie das zusammengesetzte Radikal des Harnstoffs; aber welches auch die Zusammensetzung des mit Amid verbundenen Radikals seyn möge, die Verbindungen selbst müssten den Charakter des Ammoniaks behaupten.

Der chemische Charakter des Ammoniaks in seinen Salzverbindungen unterscheidet sich von dem der Metalloxyde nur darin, dass es sich mit Wasserstoffsäuren direct, ohne Hinzutritt und ohne Abscheidung von Wasser, zu neutralen Salzen vereinigt. Den nämlichen Charakter besitzen alle organische Basen, selbst der Harnstoff scheint hierin keine Ausnahme zu machen, wenigstens vereinigt er sich trocken direct mit chlorwasserstoffsaurem Gase (Hagen).

Ferner verbindet sich das Ammoniak nur mit den Hydraten der Sauerstoffsäuren zu Salzen, in der Art, dass seine neutralen Verbindungen 1 Aeq. Ammoniak, 1 Aeq. wasserfreie Sauerstoffsäure und überdies noch 1 Aeq. Wasser enthalten, ohne welches Wasser kein Ammoniaksalz existirt, und sich zersetzt, wenn es ihm entzogen wird; bezeichnen wir mit $Ad + H_2$ das Ammoniak und mit $Ad + X$ irgend eine organische Basis, so nehmen ihre Verbindungen mit Wasserstoffsäuren, setzen wir Chlorwasserstoffsäure für alle übrigen, folgende Form an:

Ammoniaksalze	Salze der organischen Basen
$Cl_2 H_2 + Ad H_2$	$Cl_2 H_2 + Ad X$;

die sauerstoffsauren Salze mit Schwefelsäure z. B.

Ammoniaksalze	Salze der organischen Basen
$SO_3 + Ad H_2 + aq$	$SO_3 + Ad X + aq$

Man beobachtet leicht aus diesem Verhalten der organischen Basen, dass sie in eine Reihe mit dem Ammoniak gehören, indem ihre Verbindungen eine analoge Constitution besitzen. Welche Form der Zusammensetzung man in den organischen Basen auch annehmen mag, die Erfahrung, dass sie nämlich mit den Wasserstoffsäuren ohne Abscheidung von Wasser und mit den Sauerstoffsäuren nur mit Zutritt von Wasser sich zu Salzen vereinigen, hängt mit keiner Hypothese zusammen. Diese Aehnlichkeit geht aber noch weiter. Das chlorwasserstoffsaure Ammoniak bildet, mit dem Platinchlorid in Verbindung, den Platinsalmiak, in welchem das Chlor des ersteren zu dem des Platinchlorids sich verhält wie 1 : 2.

Alle bis jetzt untersuchten Verbindungen der Chlorwasserstoffsäure

Digitized by Google

mit anderen organischen Basen vereinigen sich mit dem Platinchlorid zu höchst ähnlichen Doppelverbindungen, welche gewöhnlich schwerlöslich, mehrere davon aber leichtlöslich und krystallisirbar sind, auch in diesen verhalten sich die Quantitäten des Chlors in der organischen Basis zu dem des Platinchlorids wie 1 : 2.

Der Sublimat bildet mit dem Salmiak eine Doppelverbindung, bekannt unter dem Namen Alembrothsalz, und alle bis jetzt untersuchten salzsauren Salze der anderen organischen Basen vereinigen sich mit *Sublimat* zu ähnlichen Doppelverbindungen, die sich nur dadurch von dem Alembrothsalz unterscheiden, dass sie meistens schwerlöslich sind, so dass Sublimatlösung in ihren sauren Auflösungen weifse, häufig käseartige Niederschläge bewirkt; viele davon, wie die mit salzsaurem Strychnin, sind leicht in schönen Krystallen zu erhalten. Andere wieder, wie Melamin und Ammelin, vereinigen sich mit salpetersaurem Silberoxyd, ähnlich wie das Ammoniak, zu basischen Verbindungen, welche wasserfrei sind.

Die Doppelverbindungen, welche die salzsauren Salze der organischen Basen mit Platinchlorid bilden, geben, da sie stets wasserfrei sind, vortreffliche Mittel ab zur Bestimmung ihres Atomgewichts; sie hinterlassen nach dem Glühen metallisches Platin, aus dessen Menge sich leicht das Atomgewicht des Doppelsalzes berechnen lässt, das Atomgewicht des Platinchlorids hiervon abgezogen giebt das Aequivalent des salzsauren Salzes der organischen Basis, d. h. die Summe der Aequivalente seiner Bestandtheile, der Salzsäure und der Basis. Von dem Atomgewicht des Doppelsalzes hat man also das Atomgewicht des Platinchlorids und das der Salzsäure abzuziehen, um das Aequivalent der Basis zu haben. Es hinterlassen z. B. 0,784 Morphinplatinchlorid 0,153 Grm. Platin; wenn man hieraus berechnet, in wieviel Doppelsalz 1 At. Platin, nämlich 1233,30 Platin enthalten ist, so erhält man die Zahl 6320,6, welche das Gewicht von 1 At. Morphinplatinchlorid ausdrückt. Zieht man von dieser Zahl ab das Gewicht von 1 At. Platinchlorid 2118,8 und das Gewicht von 1 Aeq. Salzsäure 455,13, zusammen also 2573,93, so erhält man die Zahl 3746,67 und damit das Gewicht von 1 At. Morphin. In dem Morphinplatinchlorid sind demnach enthalten 4201,80 salzsaures *Morphin* (3746,67 Morphin plus 455,13 Salzsäure) verbunden mit 1 At. = 2118,8 Platinchlorid.

Die Ausmittelung des Atomgewichts der organischen Basen durch Bestimmung der Säure, in ihren neutralen Salzen, würde ein ebenso einfaches Mittel abgeben, wenn man nicht in steter Ungewissheit bliebe über den Neutralitätszustand des Salzes. Viele neutrale Salze dieser Basen reagiren stark sauer, und andere, welche keine Säure und keine alkalische Reaktion besitzen, müssen als basische Salze betrachtet werden. Verdünnte Salzsäure, die man in der Wärme mit Morphin vollkommen neutralisirt hat, nimmt beim Erkalten eine saure Reaction wieder an, es ist natürlich hier schwer zu entscheiden, ob neutrales salzsaures Morphin eine saure oder keine Reaktion besitzen muss (Robiquet).

Die Salze der organischen Basen sind mehrentheils in kaltem oder warmem Wasser leichtlöslich, manche davon werden, wie die Ammelinsalze, durch kaltes Wasser unter Rücklassung einer gewissen Menge Basis zersetzt. Das schwefelsaure Jervin ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Als eine beinahe allgemeine Eigenschaft, welche den organischen Basen zukommt, muss ihre Fähigkeit betrachtet werden, mit Gerbesäure eine in kaltem Wasser sehr schwerlösliche Verbin-

Digitized by Google

dung zu bilden. Die Salze von Aconitin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Codein, Coniin, Delphinin, Emetin, Morphin, Narcotin, Strychnin und Veratrin werden von Gallusinfusion weifs gefällt; der Niederschlag löst sich in geringer Menge in siedendem Wasser, setzt sich daraus in harzartigen Flocken ab, und löst sich in Alkohol und Aether. Der Luft ausgesetzt, verwandelt sich dieses gerbsaure Salz in ein gallussaures, was sich im Wasser löst, durch Alkalien wird die Gerbesäure entzogen. Sie enthalten im krystallisirten Zustande meistens eine gewisse Quantität Krystallwasser, welches sie bei einer Temperatur von 130° verlieren; es ist bemerkenswerth, dass die meisten Verbindungen derselben mit Wasserstoffsäuren ebenfalls Krystallwasser enthalten, ein Fall, welcher bei den Ammoniaksalzen bis jetzt nicht beobachtet worden ist.

Man ist übereingekommen, die organischen Basen in ihren Verbindungen mit gewissen Symbolen zu bezeichnen, ähnlich, wie dieses bei den organischen Säuren längst gewöhnlich ist. Die Symbole der letzteren werden durch die Anfangsbuchstaben ihrer Namen mit dem Minuszeichen (—), was hier ihren elektronegativen Charakter ausdrückt, gebildet; die Symbole der organischen Basen werden auf gleiche Weise, nur mit dem Zeichen plus (+) über den Anfangsbuchstaben ihrer Namen ausgedrückt.

Cl_2H_2, $\dot{Ch}$ + 3 aq. drückt aus chlorwasserstoffsaures Chinin mit 3 At. Krystallwasser. SO_3, $\dot{Ci}$ + 2 aq. ist krystallisirtes schwefelsaures Cinchonin. Diese Bezeichnungsweise rührt von Berzelius her und verdient ihrer Einfachheit wegen allgemeiner benutzt zu werden.

Die organischen Basen erleiden durch Chlor, sowie unter gewissen Bedingungen durch Säuren eine Zersetzung. Das Chlor, mit einer organischen Basis und Wasser in Berührung, geht augenblicklich in Salzsäure über, die sich mit unzersetzter Basis zu einem salzsauren Salze vereinigt, das sich in Wasser löst; die weitere Einwirkung des Chlors erstreckt sich auf das im Wasser gelöste Salz.

Die Auflösung von Brucinsalzen färbt sich beim Einleiten des Chlors, ohne ihre Klarheit zu verlieren, gelb, brandgelb, hochroth, blutroth, zuletzt geht die Farbe wieder in gelb über.

Eine Auflösung eines Strychninsalzes trübt sich bei dem ersten Einleiten von Chlorgas, die Blasen umgeben sich mit einer weifsen Materie, welche in der Flüssigkeit schweben bleibt und so lange zunimmt, bis kein Strychnin mehr in der Auflösung vorhanden ist; es ist selbst dann noch ein Niederschlag wahrnehmbar, wenn 1 Theil Strychninsalz in 800 Theilen Wasser gelöst ist. Enthält das Strychnin Brucin eingemengt, so ist der Niederschlag durch Chlor nicht weifs, sondern gelb oder roth. Diese Erfahrung lässt sich benutzen, um Strychnin in einer Flüssigkeit zu entdecken, sie beweist auf eine unzweideutige Weise, dass das Brucin nicht eine Verbindung von Strychnin mit einem Harze ist, was kürzlich von Fufs behauptet wurde. Der Niederschlag aus dem Strychninsalze enthält Chlor und Stickstoff. Chinin und Cinchoninsalze werden durch Chlor gelb, rosenroth, violettroth, es schlägt sich ein rother, harzähnlicher Körper nieder, welcher an der Luft braun, hart und pulverisirbar wird.

Morphinsalze werden unter denselben Umständen orange, später blutroth, zuletzt unter Fällung einer gelben Materie gelb. Narkotin wird

Digitized by Google

fleischroth, dunkelroth, zuletzt schlägt sich eine braune Substanz nieder, die beim Waschen grau wird. (Pelletier).

Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Chinin, die man mit Chlor gesättigt hat, Aezammoniak zu, so nimmt die Flüssigkeit eine grasgrüne Farbe an, und es schlägt sich ein körniges, chlorfreies (?) Pulver von derselben Farbe nieder. Die rückbleibende Flüssigkeit wird unter Sauerstoffaufnahme an der Luft braun und liefert beim Abdampfen einen rothbraunen Rückstand, von dem ein Theil sich mit rother Farbe in Alkohol löst (Brandes und Leber).

Verbindungen besonderer Art geht das Jod mit den organischen Basen ein, sie sind von Pelletier entdeckt und untersucht worden.

Werden 2 Theile Strychnin mit 1 Theile Jod in siedendem Alkohol gelöst, so schlagen sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit gelbe, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen nieder, und aus der rückständigen Flüssigkeit krystallisirt bei weiterem Verdunsten jodwasserstoffsaures Salz.

Versetzt man eine Auflösung von Brucin in Alkohol mit Jodtinktur, bei Vermeidung eines Ueberschusses, so schlägt sich ein braun orangefarbenes Pulver nieder, bei Ueberschuss von Jod ist der Niederschlag braun, harzartig.

Cinchonin liefert mit Jodtinktur, auf ähnliche Weise behandelt, eine klare braune Flüssigkeit, welche beim Verdampfen zuerst safrangelbe Blättchen einer Jodverbindung, zuletzt jodwasserstoffsaures Salz absetzt; Chinin verhält sich dem Cinchonin vollkommen gleich. Die ebenerwähnten Verbindungen werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Freiwerden von Jod zersetzt, die Säure enthält die unveränderte Basis in Auflösung. Mit Kali oder Natronlauge werden sie unter Bildung von Jodkalium ebenfalls zersetzt. Am bemerkenswerthesten ist ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd; mit einer Auflösung davon in Berührung verlieren sie augenblicklich ihre Beschaffenheit, es entsteht das salpetersaure Salz der organischen Basis und gelbes Jodsilber. Wo der Sauerstoff des Kaliums oder der des Silberoxyds hinkommt, wenn sie in diesen Zersetzungen in Jodmetalle übergehen, ist nicht ausgemittelt. Es ist ferner nicht entschieden, ob diese von Pelletier entdeckten Verbindungen identisch sind mit einer Reihe von andern, die von Bouchardat als Verbindungen von Jod mit jodwasserstoffsauren Salzen beschrieben wurden (*Comptes rendus* IX p. 475); sie werden dargestellt durch Vermischung einer Auflösung eines Salzes irgend einer organischen Basis mit einer Auflösung von Jodkalium, die man mit Jod gesättigt hat. Es entstehen meistens unauflösliche Niederschläge, welche die ganze Quantität der aufgelösten organischen Basis enthalten, es sind dies Gemenge mehrerer Verbindungen, die zum Theil krystallisirbar sind; mit Eisen und Zink in Berührung entstehen Doppelsalze von Jodeisen oder Jodzink mit den jodwasserstoffsauren Salzen dieser Basen. Alkalien sollen sich mit diesen Verbindungen zerlegen in Jodkalium, in eine Portion unveränderter Pflanzenbasis und in eine andere veränderte Portion, welche den Sauerstoff des Kalis enthält und die alle Eigenschaften einer organischen Basis besitzt. Wenn sich dies bestätigt, so gäbe disses Verhalten vielleicht ein Mittel ab, um Codein in Morphin, Cinchonin in Chinin überzuführen, da den Analysen nach beide nur in einem Atom Sauerstoff von einander abweichen.

Aus der Eigenschaft dieser Basen, mit Jod Verbindungen einzugehen,

Digitized by Google

erklärt sich das Verhalten der Jodsäure zu den jodwasserstoffsauren Salzen der meisten Basen, sie bringt darin, unter Freiwerden von Jod, gefärbte Niederschläge hervor, welche mit den oben beschriebenen identisch zu seyn scheinen (Pelletier, Serullas).

Das Morphin weicht in seinem Verhalten zu Jod von den obigen Pflanzenbasen gänzlich ab, mit Jod in irgend einer Form in Berührung entsteht lösliches jodwasserstoffsaures Morphin und ein brauner Körper, aus dem sich auf keine Weise mehr Morphin darstellen liefs.

Die Wirkung der Säuren auf die vegetabilischen Basen ist nur einer Erscheinung nach bekannt, und diese ist die Färbung, welche durch Zersetzung mehrerer Basen, vermittelst sauerstoffreicher Säuren, hervorgebracht wird. So wird z. B. Brucin durch einen kleinen Ueberschuss von Salpetersäure blutroth gefärbt, und da z. B. reines Strychnin unter den nämlichen Umständen diese Färbung nicht zeigt, so kann brucinhaltiges Strychnin hierdurch leicht erkannt werden. Salpetersäure und Jodsäure färben Morphin und seine Salze rosenroth.

Andere Basen, wie Harnstoff und Melamin erleiden durch die Einwirkung starker Säuren eine Veränderung. Wenn Harnstoff in concentrirter Schwefelsäure gelöst und gelinde erwärmt wird, so zerlegt er sich mit Hinzuziehung der Elemente von 2 Atomen Wasser grade auf in Kohlensäure und Ammoniak. Wird Melamin in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme gelöst und unter Zusatz von Wasser eine Zeitlang gekocht, so zerlegt es sich ganz ähnlich wie der Harnstoff mit Zuziehung von 3 Atomen Wasser in Cyanursäure und in Ammoniak. Dieser Uebergang findet ebenfalls durch die Einwirkung von verdünnten Säuren statt, und man bemerkt hierbei, dass zwischen dem Uebergange des Melamins in Cyanursäure zwei Verbindungen entstehen, die ebenfalls Basen sind, das Ammelin und Amelid. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist folgender. Bei der ersten Einwirkung der Säure wird eine gewisse Menge Stickstoff und Wasserstoff entzogen und ersetzt durch Sauerstoff, das Melamin geht hierdurch in Ammelin über, durch eine weitere Entziehung von Stickstoff und Wasserstoff und Ersetzung derselben durch Sauerstoff entsteht Ammelid und zuletzt aus dem Ammelid Cyanursäure. In allen diesen Umwandlungen sehen wir ein Aequivalent Sauerstoff in die Verbindung eingehen, und dafür austreten eine Quantität Stickstoff und Wasserstoff, ausdrückbar durch die Formel HN. Bezeichnen wir HN mit M, so lässt sich der Vorgang in folgender Weise versinnlichen.

$$Cy_6\ H_6 + O_6 = \text{getrocknete Cyanursäure}$$
$$Cy_6\ H_6 + M_6 = \text{Melamin}$$
$$Cy_6\ H_6 + M_4\ O_2 = \text{Ammelin}$$
$$Cy_6\ H_6 + M_3\ O_3 = \text{Ammelid}$$
$$Cy_6\ H_6 + O_3\ O_3 = \text{Cyanursäure.}$$

Das Bemerkenswertheste in dieser Beziehung ist, dass mit der Aufnahme von Sauerstoff das Sättigungsvermögen des Melamins sich nicht ändert. Das Melamin enthält keinen Sauerstoff und ist die stärkste unter diesen Basen, das Ammelin enthält 2 Atome Sauerstoff und bedarf zur Bildung von neutralem Salz nicht mehr Säure als das Melamin, es ist eine schwächere Basis wie letzteres. Hieraus kann man wohl schliefsen, dass die Fähigkeit dieser Körper, Salze zu bilden, ihre Basicität unabhängig ist von ihrem Sauerstoffgehalte; diese Fähigkeit scheint zu ihrem Wasserstoffgehalte oder zu einer Stickstoffverbindung, welche einen

Digitized by Google

Bestandtheil darin ausmacht, in einem bestimmten Zusammenhange zu stehen. Das Thebain wird z. B. in trocknem Chlorwasserstoffgase augenblicklich zersetzt in Salmiak und einen den Harzen ähnlichen Körper, der löslich ist in Alkalien und einen sauren Charakter besitzt. Dass das Ammoniak, was in dieser von Kane zuerst beobachteten Zersetzung an die Salzsäure tritt, nicht als solches in dem Thebain zugegen war, bedarf keines Beweises, dass sein Stickstoff aber in einer andern Form diesem Körper die Basicität gab, hierüber kann man nicht zweifelhaft seyn.

Die Vergleichung der Zusammensetzung der vegetabilischen Basen hat zu interessanten Beobachtungen geführt.

Vergleicht man z. B. die Atomgewichte des Chinins und Cinchonins mit einander, so wie sie durch die Analyse ihrer Platindoppelsalze erhalten worden sind, so bemerkt man sogleich, dass beide um das Gewicht von einem Atom Sauerstoff von einander abweichen; und berechnet man auf ihre Atomgewichte die Verhältnisse an Elementen, so wie sie in den Analysen der Basen selbst erhalten wurden, so ergiebt sich, dass das Verhältniss aller dieser anderen Elementen vollkommen gleich ist, und dass die Abweichung in dem Atomgewichte in der That auf einem ungleichen Sauerstoffgehalte beruht.

Cinchonin in 100 Theilen		Chinin in 100 Theilen	
C_{20}	78,18	C_{20}	74,37
H_{24}	7,66	H_{24}	7,30
N_2	9,05	N_2	8,60
O	5,10	O_2	9,75
Atomgewicht:	1955,5	Atomgewicht:	2055,8

Das Cinchonin und Chinin können, wie diese Formeln zu zeigen scheinen, als Oxyde eines und desselben Radikals angesehen werden, und wenn die Analyse des Aricins von Pelletier sich bestätigt, so gehört zu der Gruppe der in den Chinarinden vorkommenden Basen eine dritte, welche 1 Atom Sauerstoff mehr als wie das Chinin enthält. Pelletier erhielt 71,0 Kohlenstoff, 7 Wasserstoff, 8 Stickstoff, 14 Sauerstoff, welche nahe mit der Formel $C_{20} H_{24} N_2 O_3$ übereinstimmen, allein da das Atomgewicht desselben unbekannt ist, so kann man ihr keinen hohen Werth beilegen.

Einen entscheidenden Beweis für die Richtigkeit der hier angenommenen Formel für das Atomgewicht des Chinins liefert die Analyse seines phosphorsauren Salzes. Wenn dieses Salz eine den anderen phosphorsauren Salzen analoge Zusammensetzung besitzt, so muss es auf 1 Atom Phosphorsäure 3 Atom Chinin und 3 Atom Wasser enthalten. Nach der Analyse enthält es 62 pC. Kohlenstoff, was 3 Atomen Chinin entspricht. Das Aequivalent des Chinins, was mit einer Sauerstoffsäure in Verbindung tritt, ist nämlich $\dot{h} + aq = C_{20} H_{26} N_2 O_3$.

Ein ganz ähnliches Verhältniss hat man bei zwei im Opium vorkommenden Pflanzenbasen, dem Codein und Morphin, beobachtet. Analyse und Atomgewicht führen zu nachstehender Formel.

Digitized by Google

Codein in 100 Theilen		Morphin in 100 Theilen	
C_{35}	74,27	C_{35}	72,38
H_{40}	6,93	H_{40}	6,74
N_2	4,92	N_2	4,80
O_5	13,88	O_6	16,18
Atomgewicht:	3702,2	Atomgewicht:	3602

Aus der Betrachtung der ungleichen Atomgewichte geht hervor, dass gleiche Gewichtstheile Chinin und Cinchonin, ungleiche Mengen Säure zur Neutralisation bedürfen. Das Chinin bedarf weniger Säure als ein ihm gleiches Gewicht Cinchonin; das Chinin ist aber die an Sauerstoff reichere von beiden Basen, was zur Evidenz bestätigt, dass sie in Hinsicht auf ihr Sättigungsvermögen einem andern Gesetze folgen, wie die Metalloxyde, bei denen die Anzahl der Aequivalente von Säure, die zur Bildung von neutralem Salz erforderlich sind, genau ausdrückbar ist durch die Anzahl der Aequivalente von Sauerstoff, welche in dem Metalloxyd enthalten sind. Ein Metalloxyd, was 1 Aeq. Sauerstoff enthält, braucht ein Aequivalent, ein anderes, worin sich $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Sauerstoff befinden, bedarf $1\frac{1}{2}$ Aequivalent Säure.

In dem Opium hat man aufser Codein und Morphin noch zwei andere Basen aufgefunden, das Thebain und das Narcotin.

In zwei Analysen des ersteren erhielt Kane:

Kohlenstoff	74,41	74,07
Wasserstoff	6,78	6,89
Stickstoff	6,94	6,94
Sauerstoff	11,87	12,10
	100,00	100,00

Kane drückt diese Verhältnisse durch die Formel $C_{23}\ H_{28}\ N_2\ O_3$ aus, welche in der Festsetzung des Atomgewichtes des Thebains der Bestätigung bedarf.

Für die Zusammensetzung des Narcotins sind folgende Zahlen gefunden worden:

	J. L.	Regnault.	
Kohlenstoff	65,00	64,91	65,30
Wasserstoff	5,50	5,96	5,99
Stickstoff.	2,51	3,46	3,46
Sauerstoff	25,63	25,67	25,25
	100,00	100,00	100,00

Nach den Bestimmungen der Quantität Narcotin, die sich mit 1 Aeq. Salzsäure verbindet, ist nach Regnault sein Atom = 5253, und hierauf berechnet, geben obige Zahlen die Formel $C_{44}\ H_{46}\ N_2\ O_{13}$; die Analyse des Platindoppelsalzes führte für das Narcotin jene Zahl 5780 bis 5930, seine Formel würde hiernach seyn $C_{48}\ H_{48}\ N_2\ O_{15}$. Die Formel $C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{12}$, wonach 100 Theile enthalten: 65,27 Kohlenstoff, 5,32 Wasserstoff, 3,78 Stickstoff und 25,63 Sauerstoff, wurde von J. L. für das Narcotin zuerst angenommen.

Die bis jetzt erwähnten vegetabilischen Basen enthalten ein Aequivalent Stickstoff in derjenigen Quantität, welche man bedarf, um ein Aequivalent einer Säure damit zu neutralisiren, so viel Stickstoff demnach

Digitized by Google

als in den neutralen Ammoniaksalzen enthalten ist; es giebt nun noch eine Reihe von anderen, in denen der Stickstoffgehalt in einem Atom mehr wie ein Aequivalent beträgt; diese sind das Brucin, Strychnin, das Chelidonin und Jervin.

Die Analysen des Brucins von J. L. und Regnault führten zu folgenden Verhältnissen:

	J. L.		Regnault		
Kohlenstoff	70,88	—	70,60	—	70,88
Wasserstoff	6,66	—	6,67	—	6,88
Stickstoff	5,05	—	7,05	—	7,09
Sauerstoff	17,39	—	15,68	—	15,15
	100,00		100,00		100,00

Nach einer frühern Bestimmung von J. L. ist das Atomgewicht des Brucins 5057, und nach einer neueren von Varrentrapp und Will ist das Atomgewicht desselben in seiner völlig trockenen Platinverbindung 4860; hierauf berechnen sich folgende Verhältnisse:

J. L.		Regnault.	
C_{44}	70,94	C_{44}	71,11
H_{50}	6,58	H_{50}	6,60
N_3	5,60	N_4	7,49
O_8	16,88	O_7	14,80
	100,00		100,00
Atomgewicht:	= 4740,5	Atomgewicht:	= 4729,1

Regnault nimmt als Atomgewicht die Zahl 4995 und für die Formel des Brucins folgende an $C_{46}\ H_{52}\ N_4\ O_8$.

Die Zusammensetzung des Strychnins ist nach der Analyse von

	J. L.	Regnault		
	in 100 Theilen			
Kohlenstoff	76,43	75,73	76,00	75,67
Wasserstoff	6,70	6,86	6,69	6,89
Stickstoff	5,81	8,43	8,46	8,35
Sauerstoff	11,06	8,98	8,85	9,09

Nach der Analyse des Strychninplatinsalzes ist das Atomgewicht des Strychnins 4404,4, auf welches berechnet obige Analysen zu folgender Formel führen:

	J. L.		Regnault	
C_{44}	76,16	C_{44}	76,36
H_{46}	6,50	H_{46}	6,51
N_3	6,01	N_4	8,04
O_5	11,33	O_4	9,09
	100,00		100,00
Atomgewicht:	= 4415,72	Atomgewicht:	= 4404,25

Durch die Analyse mehrerer Strychninsalze kam Regnault auf die Zahlen 4326 — 4267, worauf er die Formel $C_{42}\ N_4\ H_{44}\ O_4$ berechnet, sie giebt in 100 Theilen 75,73 Kohlenstoff, 8,35 Stickstoff, 6,48 Wasserstoff und 9,44 Sauerstoff.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Brucins mit der des

Digitized by Google

Strychnins, so ergiebt sich, dass ersteres die Elemente von 2 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff mehr enthält, als letzteres.

Die Analyse des phosphorsauren Strychnins von Regnault ist als ein entscheidender Beweis gegen die Richtigkeit seiner Formel für das Strychnin anzusehen. In diesem Salze fand er 60,69 Kohlenstoff und 5,86 Wasserstoff, entsprechend einem Gehalte von 80 pC. Strychnin. Enthielte das Strychnin 42 At. Kohlenstoff und wäre seine Zusammensetzung analog den anderen phosphorsauren Salzen, so müsste es entweder nach der Formel $P_2 O_5 + 2 (\overset{+}{Sr}, H_2 O) + aq.$, oder nach der Formel $P_2 O_5, \overset{+}{Sr} H_2 O + 2$ aq. zusammengesetzt, d. h. die Phosphorsäure müsste mit 3 At. Basis verbunden seyn. Nach der ersten Formel würde das Salz 66,1, nach der andern nur 58,7 pC. Kohlenstoff haben liefern müssen. Beide Verhältnisse lassen sich mit dem wirklichen Gehalte nicht vereinigen. Enthält aber das Strychnin 44 At. Kohlenstoff, so enthält das phosphorsaure Salz ($P_2 O_5 + \overset{+}{Sr} H_2 O$, 2 aq.) 59,7 pC. Kohlenstoff und 5,6 Wasserstoff, was mit dem Versuche nahe übereinstimmt. Eine Untersuchung über die Zusammensetzung der phosphorsauren Salze der organischen Basen, würde wahrscheinlich Licht über manches Verhalten derselben verbreiten. Wie aus der Analyse des phosphorsauren Strychnins von Regnault hervorgeht, enthält es, wenn nur zwei Atome Wasser darin angenommen wurden, 60,8 pC. Kohlenstoff, was mit dem Versuch genau übereinstimmt, es müssen aber 3 At. Wasser darin angenommen werden, wenn die eintretende Basis in einer ähnlichen Form wie das Ammoniak in seinen Verbindungen mit Sauerstoffsäuren darin enthalten ist.

Ein Gehalt von drei einfachen Atomen Stickstoff in einem Aequivalente einer Basis ist auffallend, allein nicht minder ungewöhnlich ist die Zusammensetzung der Verbindungen dieser Basen mit Jod, von denen Regnault bewiesen hat, dass sie die Basen in unverändertem Zustande enthalten.

Aus dem Kohlenstoffgehalte des Jodstrychnins, der von Regnault, und dem Jodgehalte, der von Pelletier bestimmt wurde, geht hervor, dass es auf 1 Aeq. Strychnin (4415,..) 3 einfache Atome Jod enthält; ganz gleich mit diesem Jodstrychnin ist eine der Jodverbindungen des Brucins zusammengesetzt; ein zweites Jodbrucin enthält 6 At. Jod.

Der Jodgehalt dieser Jodverbindungen wäre hiernach gleich dem Stickstoffgehalt der beiden organischen Basen, sie enthalten nach den Bestimmungen von J. L. 3 einfache At. Stickstoff, und 1 Aeq. Basis verbindet sich mit 3 einfachen Atomen Jod; nach Regnault enthalten diese Jodverbindungen auf 4 At. Stickstoff in der Basis 3 At. Jod. Es kann nicht geleugnet werden, dass ein Gehalt von 2 Aeq. = 4 At. Stickstoff in einem Aequivalent Basis eine grofse Wahrscheinlichkeit für sich hat, und es ist möglich, dass in einer gründlichern Untersuchung der Jodverbindungen, das Verhältniss des Jods zur Basis bei Entscheidung der Frage, wo in der Zersetzung derselben mit salpetersaurem Silberoxyd der Sauerstoff des Silberoxyds hinkommt, indem es in Jodsilber übergeht, ein anderes wird. Wenn sich hierbei jodsaures Silberoxyd bildet, was als Jodsilber in Rechnung genommen wurde, so wird der Jodgehalt sich vermindern müssen.

Digitized by Google

Beim Zusammenbringen einer vegetabilischen Basis mit Jod entsteht ein jodwasserstoffsaures Salz; wir nehmen an, dass bei Chinin, Cinchonin, Brucin, Codein und Strychnin der Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure vom Wasser, beim Morphin von der Basis selbst genommen wird, wo aber der Sauerstoff des Wassers hierbei hinkommt, ist ebenfalls nicht untersucht. Wie sich auch dies Verhältniss später herausstellen mag, soviel geht aus der Analyse des Chelidonins, einer Basis aus der Pflanzenfamilie der Papaveraceen, und der des Jervins, beide von Dr. Will angestellt, hervor, dass es zwei Pflanzenbasen sind, die in 1 Aequivalent mehrere Aequivalente Stickstoff enthalten. Durch die Platinbestimmung aus dem Doppelsalze, was das salzsaure Chelidonin bildet, berechnen sich für sein Atomgewicht die Zahlen 4502 und 4432. — Mit Zugrundelegung der durch Verbrennung erhaltenen Verhältnisse ist die Zusammensetzung des Chelidonins folgende:

	berechnet		gefunden
C_{40}	68,90	—	69,07
H_{40}	5,62	—	5,62
N_6	11,97	—	12,19
O_6	13,51	—	13,12
	100,00		100,00

Atomgewicht: berechnet = 4438,1; gefunden = 4434,9 u. 4502,8.

Vergleicht man die Formel des Chelidonins mit der von J. L. angenommenen Formel für das Narcotin, mit einer andern Basis aus der nemlichen Pflanzenfamilie, so ist eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung in die Augen fallend:

Chelidonin . . . C_{40} H_{40} N_6 O_6
Narcotin . . . . C_{40} H_{40} N_2 O_{12}.

Addirt man zu den Elementen von 1 At. Chelidonin die Elemente von 6 At. Wasser, und nimmt 4 At. Ammoniak hinweg, so erhält man die Zusammensetzung des Narcotins. Versuche, die eine dieser Basen in die andere überzuführen, haben zu keinem Resultate geführt. In der Wurzel vom *Veratrum album* ist von Simon eine neue Pflanzenbasis des Jervin entdeckt worden, die Analyse von Dr. Will ergab für ihre Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden		
C_{60}	76,41	—	75,96	—	75,60
H_{90}	9,36	—	9,54	—	9,74
N_4	5,89	—	5,38	—	5,38
O_5	8,34	—	9,09	—	9,28
	100,00		100,00		100,00

Atomgewicht: gefunden = 5902 — 6014; berechnet = 6001,75.

In der folgenden Tabelle sind die Zahlenresultate zusammengestellt, welche durch die Analyse verschiedener anderer Pflanzenbasen ausgemittelt wurden, es sind dies die Verhältnisse ihrer Elemente, denen kein rationeller Ausdruck unterlegt werden kann, indem das Aequivalent derselben durch ein näheres Studium ihrer Salze noch nicht festgestellt ist.

Digitized by Google

	Aricin. Pelletier.	Atropin. Liebig.	Coniin. Liebig.	Corydalin. Fr. Döbereiner.
Kohlenstoff	71,0	70,98	66,91	63,05
Wasserstoff	7,0	7,83	12,00	6,83
Stickstoff	8,0	4,83	12,81	4,32
Sauerstoff	14,0	16,36	8,28	25,80
	100,0	100,00	100,00	100,00

	Delphinin. Couërbe.	Emetin. Pelletier.	Narcein. Pelletier.	Narcein. Couërbe.
Kohlenstoff	76,69	64,57	54,73	57,02
Wasserstoff	8,89	7,17	6,52	6,64
Stickstoff	5,93	4,30	4,33	4,76
Sauerstoff	7,49	22,96	34,42	31,58
	100,00	100,00	100,00	100,00

	Pseudomorphin. Pelletier.	Sabadillin. Couërbe.	Solanin. Blanchet.
Kohlenstoff	52,74	64,18	62,11
Wasserstoff	5,81	6,88	8,92
Stickstoff	4,08	7,95	1,64
Sauerstoff	37,37	20,99	27,33
	100,00	100,00	100,00

	Veratrin. Couërbe.	Veratrin. Dumas u. Pellet.	Menispermin. Pellet. u. Couërbe.	Staphisain Couërbe.
Kohlenstoff	71,48	66,75	71,89	53,57
Wasserstoff	7,67	8,54	8,01	8,71
Stickstoff	5,43	5,04	9,57	5,78
Sauerstoff	16,42	19,69	10,53	11,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

J. L.

Basilicumöl (*Oleum Basilici aethereum*). Formel des daraus krystallisirten Stearoptens: $C_{20} H_{44} O_6 = C_{20} H_{32} + 6H_2 O$.

Zusammensetzung (Dumas u. Peligot):

		in 100 Theilen berechnet	in 100 Theilen gefunden
20 At.	Kohlenstoff 1528,70	63,61	63,8
44 »	Wasserstoff 274,55	11,42	11,5
6 »	Sauerstoff 600,00	24,97	24,7
	2403,25	100,00	100,0

Das durch Destillation des Basilienkrautes (*Ocimum Basilicum*), einer der Familie der Labiaten angehörenden Pflanze, erhaltene, eigenthümlich aromatisch riechende ätherische Oel setzt beim Aufbewahren prismatische Krystalle von obiger Zusammensetzung ab. Sie sind nach Bonastre wenig löslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem, und scheiden sich daraus in regelmäfsigen, weifsen, durchsichtigen Tetraëdern wieder ab. Von Weingeist, Aether, Salpetersäure, Essigsäure werden sie aufgelöst; Schwefelsäure färbt sie roth; die ammoniakalische Auflösung

Digitized by Google

wird durch Wasser getrübt. Ihre Zusammensetzung ist dieselbe, wie die des Terpentinölhydrats und der sich aus dem ätherischen Oele der kleinen Cardamomen absetzenden Krystalle. Dumas u. Peligot. Das flüssige Basilicumöl ist nicht weiter untersucht.

Bassora-Gummi (*Gummi Bassora — Toritonense — Kutera*). Ein Gummi, welches von verschiedenen Arten der Acacia (*A. leucophlaea?*) abgeleitet wird und in heller und dunkler gefärbten Stücken vom Ansehen des Kirschgummis vorkommt. Nur ein sehr geringer Theil desselben ist in Wasser löslich, worin es aufschwillt und eine schleimige, gallertartige Masse bildet. Nach Guerin-Vary besteht es aus 21,89 Pflanzenschleim (Bassorin), 5,60 löslichem Gummi (Arabin), 11,20 Wasser und 61,31 Asche.

Bassorin s. Pflanzenschleim und Gummi.

Baumöl s. Olivenöl.

Baumwolle. Sie wird von den Saamenkronen verschiedener Arten vom Gossypium (*G. herbaceum, arboreum etc.*) geliefert. Ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten gemäfs ist sie als reine Pflanzenfaser zu betrachten, d. h. sie hat die mit der Stärke identische Zusammensetzung der reinen Zellensubstanz $= C_6H_{10}O_5$ (Payen). Durch verdünnte Salzsäuren entfernt man daraus die fremden Einmischungen. Auf ihrer Fähigkeit, mit vielen Farbestoffen und Beizmitteln dauerhafte Verbindungen zu bilden, beruht die Baumwollenfärberei und Kattundruckerei.

Unter dem Mikroskop erscheint die Baumwolle als dreikantige Faser, was ihre rauhe Beschaffenheit erklärt, die ihre Anwendung als Charpie unzulässig und den Gebrauch baumwollener Tücher bei Schnupfen unangenehm macht. Auch kann man sie hierdurch in Geweben von der cylindrischen Wolle unterscheiden. Ihre Beimischung in leinenen und seidenen Zeugen lässt sich durch Behandlung derselben mit mäfsig starker Kalilauge erkennen, welche die Baumwolle zerstört, ohne die Wolle und Leinenfaser anzugreifen (vergl. Pflanzenfaser).

Bdellium, *Gummi Bdellii*. Im Handel kommen zwei Sorten dieses balsamischen Schleimharzes vor, die aber wohl nur durch Auslesen des natürlichen Harzes erhalten werden. Die erste Sorte bildet kleine, länglichrunde, röthliche Klümpchen, die durchscheinend, von schwachem widerlichem Geruche und bitter balsamischem, dem venetianischen Terpentin ähnlichen Geschmacke, ziemlich spröde, unschmelzbar sind und beim Verbrennen einen balsamischen Geruch verbreiten. Die zweite Sorte besteht aus grofsen, dunkelbraun-röthlichen Klumpen, von glänzendem Bruch, etwas zähe, biegsam, zwischen den Zähnen klebend, und schwachem, myrrhenähnlichem Geruch und Geschmack. Spec. Gew., nach Brisson, = 1,371. Nach Pelletier enthalten 100 Theile: Harz 59,0; Gummi 9,2; Bassorin 30,6; ätherisches Oel (und Verlust) 1,2. Bei der trocknen Destillation liefert es essigsaures Ammoniak enthaltendes Wasser, stinkendes Oel und Kohle, die eine aus kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd und Kochsalz bestehende Asche giebt. Es ist noch zweifelhaft, von welcher Pflanze das Bdellium stammt. Es kommt aus Arabien zu uns, wird aber von *Daucus gummifer Lam.*, einer in Italien, Sardinien wachsenden Umbellifera, nach Sprengel von einer in Arabien und Ostindien wachsenden Palmenart, *Borassus flabelliformis*, abgeleitet. — Wird kaum mehr gebraucht.

Digitized by Google

Becher-Apparate, auch wohl Tassen-Apparate (*Corona di tazze*), heifsen diejenigen Volta'schen Batterien, bei welchen die heterogenen Metallplatten paarweise in mit Flüssigkeit gefüllte Glasbecher oder Glashäfen gestellt sind, zum Unterschiede von den stehenden oder liegenden Apparaten, welche im speciellen Sinne Volta'sche Säulen genannt werden, und die Metallpaare durch feuchte Pappe oder Tuchscheiben getrennt enthalten. Die Becher-Apparate haben den Vorzug, dass sie eine gleichmäfsigere Berührung der Flüssigkeit und den Metallen gewähren, auch die Anwendung einer gröfseren Masse von ersterer erlauben und daher *ceteris paribus* eine länger anhaltende Wirkung geben. *P.*

Behen- oder Been-Nuss-Oel; *Oleum nucum Behen*; *huile de ben.* — Durch Auspressen der Kerne von *Hyperanthera* (*Guilandina* L.) *Moringa* Vohl., einem in Aegypten, Ceylon, Ost- und Westindien wachsenden, zur Familie der Leguminosen gehörenden Baume, erhaltenes fettes, nicht austrocknendes Oel. Es ist weifsgelb, geruch- und geschmacklos, dickflüssig, milde und gefriert leicht. — Wird zu Parfümerien, zur Verfertigung des Jasminöls und anderer wohlriechender Oele, ehedem auch zu Salben u. s. w. verwendet.

Beilstein (*Nephrit*), ein derbes, grünliches Fossil von grobsplittrigem Bruch, welches im Orient und auf Neuseeland sich findet, und zu verschiedenen Geräthschaften verarbeitet wird. Nach einer Untersuchung von Kastner enthält es 50,5 Kieselsäure; 51 Talkerde; 10 Thonerde; 5,5 Eisenoxyd; 0,05 Chromoxyd; 2,75 Wasser. *R.*

Beindorff's Apparat. — Wir geben hier die Beschreibung dieses dem Pharmaceuten so wichtigen Apparates, dessen Zweckmäfsigkeit zur Ausführung der meisten pharmaceutischen Arbeiten durch seine Einführung in eine so grofse Anzahl von Officinen hinlänglich dargethan ist.

A A A (Taf. VI. Fig. 11) ist der Ofen, wo die Einfeuerung *a* und das Aschenloch *b* ist, und oben mit einer gusseisernen Platte bedeckt ist. Er enthält einen länglichen abgerundeten, kupfernen verzinnten Kessel *B* mit einer mit einem Hahn *g* versehenen Abzugsröhre und einem fest angelötheten Deckel aus dick mit Zinn belegtem Gusseisen, der runde Oeffnungen von verschiedener Weite hat, mit angenieteten Hülsen von Zinn, in welche die Büchsen von Zinn, *h h h*, h_1, oder Steingut, h_2, mit einem zinnernen Ring passen; in die gröfsere passt eine Abrauchschale *m* von Zinn, oder von Steingut m_2, die auch mit Deckeln versehen seyn können, und dann zum Ausziehen dienen. Eine kleine Oeffnung enthält die, bis auf ein paar Zoll vom Boden des Kessels reichende, an beiden Enden offene zinnerne Röhre *l*, welche den Stand des Wassers im Kessel anzeigt; so lange sie keine Dämpfe entwickelt, ist sie untergetaucht, so wie sie aber starke Dämpfe entwickelt, ist das Wasser unter ihrem unteren Ende und es muss alsbald nachgefüllt werden. Durch die zinnernen Röhren *n n* communicirt dieser Kessel mit einem ganz gleichen *C*, welcher blofs durch die sich aus dem Kessel *B* entwickelnden Dämpfe, wenn die Hahnen der Röhren so gestellt sind, dass sie die Communication zulassen, erhitzt wird. Dieser enthält, neben den Büchsen *h h h*, die zinnerne Destillirblase *D*, welche einen zweiten durchlöcherten, aus 2 Hälften bestehenden Boden von Zinn *q q* hat, der leicht herausgenommen werden kann, und oben zur Seite eine Oeffnung hat, durch welche eine gekrümmte zinnerne Röhre *p* aus dem ersten Dampf-

Digitized by Google

kessel bis unter den durchlöcherten Boden reicht. Diese Vorrichtung dient, wenn wässerige Destillate oder ätherische Oele bereitet werden; der Kessel bleibt in dem Falle leer von Wasser, die zerkleinerte Substanz legt man trocken (oder, wie bei Senf- und Bittermandelöl, vorher mit kaltem Wasser stark angefeuchtet) auf den durchlöcherten Boden, die Wasserdämpfe aus dem Kessel *B* durchdringen sie so und destilliren mit ätherischen Theilen beladen über. Es versteht sich, dass in diesem Fall die Communication der Dämpfe nach anderen Seiten durch Schliefsen der Hahnen, Einsetzen aller Büchsen, Kessel u. s. w. gehindert werde. Werden geistige Flüssigkeiten destillirt, so fällt diese Vorrichtung weg; der durchlöcherte Boden wird herausgenommen, das zu Destillirende in den Kessel gefüllt, die Röhre entfernt und die Oeffnungen wie bei *i* mit Zapfen verschlossen. Die Wasserdämpfe erhitzen von aufsen die Flüssigkeit und sie destillirt schnell über. Mit der Destillirblase ist das Kühlfass *E* verbunden, welches den etwas abgeänderten Schröderschen Kühlapparat enthält; die 3 Kühlröhren *r r r* münden unten in die gemeinschaftliche Ausflussröhre. Da alle Theile so gut in einander passen, dass kein Lutum nöthig ist, so destillirt man sehr leicht und es kann, obgleich die Blase klein ist, in kurzer Zeit eine bedeutende Menge destillirt werden. Das sich im Kessel *C* ansammelnde Wasser kann von Zeit zu Zeit durch den Hahn *g* abgelassen und als destillirtes benutzt werden. Die gröfseren Oeffnungen beider Kessel können übrigens auch dazu dienen, einen dicken zinnernen Ring mit 4 Oeffnungen zu Infundirbüchsen aufzunehmen. (Die Blase kann, mit einem Deckel verschlossen, auch als Extractionskessel benutzt werden.) Beide Kessel sind ferner durch die beiden mit Hahnen versehenen Röhren *o o* mit dem kupfernen, gut verzinnten Wärme- und Abdampf-Behälter *F* verbunden, welcher ähnliche, bereits oben mit *m m* bezeichnete Extractions- und Abdampf-Schalen, so wie kleinere Schälchen, um Pflaster zu erweichen u. s. w. (wohl auch Infundirbüchsen) enthält. Er hat ein drittes Rohr *s s*, das durch das Kühlfass geht, um die sich condensirenden Dämpfe als destillirtes Wasser zu benutzen.

G G ist die mit diesem Apparate verbundene Dörre. Sie wird durch eine Luftheitzung erwärmt. *c c* sind Kanäle von Gusseisen, deren Wände durch das Feuer im Feuerraum erhitzt werden; sie vereinigen sich bei *d* in einen gemeinschaftlichen Kanal, der sich bei *e* in die Dörre öffnet und so diese mit trockener warmer Luft erhitzt. Um die Dünste abzuleiten muss man oben am Deckel oder oben an der Thüre der Dörre eine verschliefsbare Oeffnung anbringen. *f f f* ist der Rauchfang, welcher ebenfalls in einer Blechröhre durch die Dörre zum Erwärmen geleitet werden kann. Die zu erwärmenden Substanzen werden entweder auf die den Boden ausmachende Eisenplatte oder auf Horden u. s. w. ausgebreitet auf die Latten *t* gestellt. *M.*

Beinglas oder **Milchglas** — die milchweifse, nur durchscheinende Glassorte, die zu Lampenglocken u. dergl. gebraucht wird. Die weifse, undurchsichtige Beschaffenheit wird dadurch hervorgebracht, dass dem Gemisch für gewöhnliches weifses Glas ungefähr 10 Proc. weifs gebrannte Knochen (phosphorsaure Kalkerde) und 8 Proc. Mennige zugesetzt werden. Im Schmelzen ist dieses Glas klar und durchsichtig, erst beim Erkalten wird es milchig. *Wr.*

Beinschwarz, Knochenkohle, nennt man in der technischen

Sprache das Pulver von schwarzgebrannten Knochen, also ein inniges Gemenge von Knochenerde mit Thierkohle, welches wegen seiner Eigenschaft, gewisse Stoffe, namentlich färbende organische Materien, aus Auflösungen auf sich zu fällen, hauptsächlich in der Zuckerfabrication zur Reinigung des Zuckers angewendet wird. Es ist hierbei ganz unentbehrlich geworden und wird daher in aufserordentlicher Menge fabricirt und verbraucht. Die Bildung dieses Products beruht darauf, dass durch Glühen bei abgehaltener Luft der mit dem phosphorsauren Kalk innig verwebte organische Bestandtheil der Knochen, der Knochenknorpel, zerstört wird, und die daraus abgeschiedene stickstoffhaltige Kohle dann wieder eben so innig mit der Knochenerde vermengt bleibt. Die Gewinnung geschieht auf mehrfache Weise, je nachdem man dabei zugleich die flüchtigen Verkohlungsproducte, namentlich das kohlensaure Ammoniak, zum Behuf der Salmiakfabrication gewinnen will, oder man diese unbenutzt verbrennen lässt und nur die Knochenkohle zum Gegenstand der Gewinnung macht. In letzterem Fall werden die zerschlagenen, durch Kochen in Wasser vorher von Fett befreiten Knochen in bedeckten gusseisernen Töpfen der Glühhitze ausgesetzt. Diese sind so beschaffen, dass der Boden des einen als Deckel für den anderen dienen kann, dass sie also je zu mehreren säulenförmig aufeinander gestellt werden können, und nur der oberste einer jeden Säule mit einem besonderen Deckel verschlossen zu werden braucht. Die Fugen zwischen den Töpfen und Deckeln werden mit Lehm verstrichen, um das Eindringen der Luft und das dadurch erfolgende Weifsbrennen der Knochen zu verhüten. Ein Topf enthält 20 bis 25 Pfd. Knochen. Das Brennen geschieht in grofsen, den Töpferöfen ähnlichen Flammöfen, die 100 bis 150 solcher Töpfe fassen. Bei diesem Verfahren entgeht eine grofse Menge der sich entwickelnden Destillationsproducte der Verbrennung, ihr höchst übeler Geruch würde für die ganze Umgegend unerträglich seyn. Sie müssen daher zerstört werden, was in einem besonderen, an den Verkohlungsofen angebauten Flammofen geschieht; dieser ist mit ersterem so verbunden, dass dessen Schornstein die stinkenden Dämpfe unter den Rost des letzteren führt. Auf diesem Rost wird während des Knochenbrennens Flammfeuer unterhalten, so dass hier jene Dämpfe, mit Hülfe des Zugs eines hohen Schornsteins, womit der Flammofen versehen ist, vollständig verbrennen. Nach dem völligen Erkalten werden die schwarzgebrannten Knochen aus den Töpfen geschüttet; man erhält ungefähr 50 Prct. vom Gewicht der frischen Knochen. Nachdem diejenigen Stücke, die sich durch das Eindringen von Luft zwischen den Fugen weifsgebrannt haben, aussortirt worden sind, werden die richtig schwarzen Knochen zwischen gerieften gusseisernen Walzen, zwischen welche sie aus einem hölzernen Trichter hinabfallen, gröblich zerkleinert, worauf sie zwischen horizontalen oder unter vertical auf einer horizontalen Bahn laufenden Mühlsteinen vollständig in Pulver verwandelt werden. Durch Sieben wird zuletzt das feine Pulver von den noch gröberen Theilen geschieden.

Sollen die ammoniakalischen Producte benutzt, und also gesammelt werden, so geschieht die Verkohlung der Knochen in ganz ähnlichen, horizontal in der Feuerung liegenden Cylindern von Gusseisen, wie sie zur Entwickelung des Gases aus Steinkohlen in den Gasfabriken angewendet werden. Sie stehen in Verbindung mit Condensations-Anstalten von verschiedener Einrichtung, worin sich die Destillationsproducte verdichten und ansammeln. Die nicht condensirbaren stinkenden Gase wer-

Digitized by

den unter die Feuerung geleitet, wo sie verbrennen und so zugleich zur Feuerung beitragen.

Bei dem grofsen Verbrauch der Knochenkohle war es wichtig, ein wohlfeiles Verfahren zu kennen, wodurch der gebrauchten Kohle die Eigenschaft zu entfärben und zu reinigen, welche sie durch den Gebrauch verliert, wieder gegeben werden könnte. Allein diese Absicht kann nur unvollständig erreicht werden. Bloſses Ausglühen reicht nicht hin, da die von der Kohle aufgenommenen organischen Materien, besonders der Zucker, bei ihrer Verkohlung in den Knochenkohle-Poren eine glänzende, geschmolzene, nicht entfärbende Kohle zurücklassen würden. Durch bloſses Auswaschen mit heifsem Wasser, Trocknen und Glühen sind die aufgenommenen fremden Materien nur unvollständig zu entfernen. Besser gelingt es dadurch, dass man die gebrauchte Kohle mit Wasser vermischt, durch Zusatz von Hefe den ihr anhängenden Zucker in Gährung versetzt, sie nachher auswäscht, trocknet und glüht, und zwar letzteres am besten mit frischen Knochen, oder vielleicht in Vermischung mit den bei der Destillation von Knochen oder Thierstoffen erhaltenen öligen Producten. (Ueber die Theorie der Wirkung der Knochenkohle s. den Art. Kohle).

Zu dem Beinschwarz sind auch die feineren Thierkohle-Pulver zu rechnen, die als schwarze Farbe gebraucht werden. Man nimmt hierzu mit Sorgfalt schwarz gebrannte Hammelsknochen, die mit Wasser sehr fein gemahlen werden, ganz besonders aber, für die schönste Schwärze, schwarzgebranntes Elfenbein. *Wr.*

Beinwell ist ein Kalktuff, welcher die Wurzeln von Pflanzen überzogen hat, und früher als *Lapis Osteocollae* officinell war.

Beizen. Mit diesem Ausdrucke werden in verschiedenen technischen Gewerben sehr verschiedenartige Operationen benannt, die aber alle darin übereinkommen, dass ein Stoff mit einer scharfen salzigen Flüssigkeit getränkt wird. Wir behandeln hier das Beizen nur in dem Sinne, in welchem es in der Färberei gebraucht wird, wo es die Application von Salzauflösungen auf den zu färbenden Stoff bezeichnet, damit dieser hierdurch in den Stand gesetzt werde, ein im Wasser aufgelöstes Pigment dauerhaft mit sich zu verbinden.

Es tritt nämlich nur eine geringe Zahl von Farbestoffen mit dem Zeuge, das in ihren Auflösungen digerirt wird, für sich schon oder durch bloſse Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in eine unauflösliche, eine dauerhafte Farbe darstellende, Verbindung. Die Mehrzahl der Pigmente sind zwar auch nur schwach mit ihren Auflösungsmitteln verbunden und setzen sich aus denselben leicht an andere Körper ab, die einige Anziehung zu ihnen äufsern, z. B an Kohle, an Wolle, Pflanzenfaser; aber umgekehrt vermag doch weder die Anziehung der Pigmente zu diesen von ihnen gefärbten Körpern, noch die Einwirkung der Luft ihre fernere Auflöslichkeit im Wasser aufzuheben (s. die Artikel Farbestoffe und Färberei). Wird daher ein zu färbendes Zeug in eine Färbeflotte gebracht, welche ein Pigment dieser zweiten Art aufgelöst enthält, so wird dieses zwar die Faser durchdringen, aber durch Waschen mit kaltem und zumal mit heifsem Wasser fast gänzlich und unverändert wieder aus der Faser entfernt werden können. Diese gleichen Färbestoffe aber haben die Eigenschaft, mit Erd- und Metalloxyden und Salzen so innige Verbindungen einzugehen, dass sie selbst den stärksten

Digitized by Google

Säuren ihre Basen zum grofsen Theile entziehen. Wässerige Auflösungen von organischen Färbestoffen mit Erd- oder Metalloxyden, oder mit darin unlöslichen basischen Salzen gekocht, z. B. mit den Hydraten des Eisen- und Kupferoxyds, mit Bleioxyd, mit drittelschwefelsaurem Thonerdekali, mit basischem Zinnchlorür, bilden unlösliche Niederschläge, aus dem Farbestoffe mit dem Oxyd u. s. w. bestehend, und lassen in der Auflösung nur die das Pigment in seiner natürlichen Verbindung begleitenden Gummi, Pflanzenleim, Extractivstoffe u. s. w. zurück. Werden die gleichen Auflösungen von Pigmenten mit neutralen oder sauren Erd- und Metallsalzlösungen zusammengebracht, so bilden sich meistens doppelte Verbindungen, eine lösliche, aus einem Theile des Pigments mit einem sauren Salze, und eine unlösliche, aus dem gröfseren Theile des Pigments mit einem basischen Salze bestehend, welche letztere, je nach der Natur des Pigments und des Salzes, sich mehr oder weniger schnell, mehr oder weniger cohärent ausscheidet. Das Pigment äufsert hierbei Anziehung sowohl gegen die Base als gegen die Säure des Salzes. Während es in dem aufgelösten Theile, in der sauren Verbindung, mit der Säure des Salzes wahrscheinlich auf eine ähnliche Weise zusammentritt, wie das Indigoblau mit der Schwefelsäure in der Indigoblauschwefelsäure, verbindet sich ein anderer Theil des Pigmentes mit dem basischen Salze und ersetzt hier, in der Rolle einer Säure, den ausgeschiedenen Antheil der Säure des Salzes, und zwar bedarf es hierzu einer um so gröfseren Menge des Pigments, je geringer seine Sättigungscapacität als Säure gegen jene der Säure des Salzes ist. Diese gefärbten Niederschläge, aus einem unlöslichen oder schwerlöslichen Doppelsalze, der pigmentsauren Basis und der essig- oder schwefelsauren Basis bestehend, heifsen Lacke. Nur indem solche gefärbte Doppelsalze, solche Lacke, auf der Wolle, der Seide, der Baumwolle erzeugt werden, werden diese Färbestoffe der zweiten Art für die Färberei anwendbar. Da aber dieser Färbestoffe bei weitem mehr sind, als der ersteren Art, so beruht der wichtigste Theil der Kunst auf der zur Erzeugung dieser Niederschläge erforderlichen Behandlung der Zeuge mit den geeigneten Erd- und Metallsalzen, d. h. auf dem Beizen. Bei weitem nicht alle löslichen Erd- und Metallsalze, in welchen die Pigmente unlösliche gefärbte Niederschläge, Lacke, erzeugen, können als Mittelglieder zwischen dem Pigmente und der thierischen und Pflanzenfaser, d. h. als Beizen, dienen. Untersuchen wir deshalb zur Aufhellung der beim Beizen und Färben mit adjectiven Pigmenten vorgehenden chemischen Processe

A) das Verhalten der Wolle, Seide und der Pflanzenfaser zu den löslichen Erd- und Metallsalzen,

so finden wir, dass die Wolle, und in etwas geringerem Grade auch die Seide, gleichermafsen eine bedeutende Anziehung äufsern gegen basische Salze, wie gegen saure und gegen Säuren, insbesondere gegen Schwefelsäure; z. B. in der Färbung durch die Indigoblauschwefelsäure. Die Wollenfaser wird sich deshalb, wo eine Salzlösung auf oben angegebene Art durch ein Pigment zerlegt wird, eben sowohl von der löslichen Verbindung wie von der unlöslichen aneignen. Wir finden dagegen, dass die Baumwollen- und Leinfaser vorzugsweise nur mit solchen Salzen in Verbindung tritt, welche zur Bildung eines basischen Salzes geneigt sind; ferner, dass diese Verbindung erst dann eine feste wird,

Digitized by Google

wenn das basische unlösliche Salz auf und in der Faser erzeugt wird, und dass die Faser zur Bildung des durch andere Ursachen, z. B. Oxydation, bedingten basischen Salzes fördernd mitwirke. Für sich schon äufsern Anziehung zur Baumwollen- und Leinfaser nur die löslichen Salze der Thonerde und des Eisenoxyds. Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen, in neutralen und selbst in sauren Auflösungen derselben behandelt, nehmen hieraus mehr des Thonerde- und des Eisenoxydsalzes in sich auf, als nur das Maafs der Flüssigkeit enthält, mit dem sie sich imprägnirt haben; sie lassen also die Salzlösung verhältnissmäfsig ärmer an Thonerde oder Eisen zurück. Es scheint durch die Versuche von Thénard und Roard, angestellt in dem Laboratorium der Gobelins in Paris, ausgemacht, dass vom Alaun das ganze Salz aufgenommen und seine Zersetzung zum basischen Salz erst durch das nachfolgende Ausfärben bewirkt werde. Aber selbst dieser noch unzersetzte Alaun ist mit der Faser schon so fest verbunden, dass er ihr durch reines Wasser nicht mehr vollständig entzogen werden kann. Die Eisenoxydsalze aber, welche die Baumwolle selbst aus sauren Lösungen in Schwefelsäure oder Salpetersäure mächtig anzieht, sind mit derselben als basisches Salz verbunden, und zwar so fest, dass sie selbst durch heifses Wasser nicht mehr aufgelöst werden. Noch fester aber verbindet sich die Faser und mit mehr dieser Salze, wenn der Uebergang derselben in den basischen und unlöslichen Zustand auf der Faser selbst durch Umstände veranlasst wird, z. B. bei der essigsauren Alaunbeize durch Erhitzung, bei Eisenoxydulsalzen durch Oxydation. Die anderen Salze haben im löslichen Zustande so wenig Verwandtschaft zur thierischen oder vegetabilischen Faser, dass die mit ihnen getränkte Faser nicht mehr des Salzes aufnimmt, als das Maafs der eingedrungenen Flüssigkeit enthielt, und dass sie, selbst wenn das Salz auf ihr eingetrocknet worden ist, durch Auswaschen in warmem Wasser alles wieder verliert. Auch beweiset die Neigung mehrer dieser Salze, auf der Faser beim Trocknen zu krystallisiren, dass sie nur mechanisch adhäriren. So die Salze der Bittererde, des Kupfers, Zinns, Zinks, Bleies, Mangans etc. Dennoch sind auch diese Basen mit der Faser in eine feste, und zwar in sehr dauerhafte Verbindung zu bringen, wenn sie durch äufsere Kräfte auf der Faser in einen unlöslichen Zustand übergeführt werden, z. B. wenn das mit schwefelsaurem Kupfer getränkte Zeug durch Kalklauge oder durch arsenigsaures Kali genommen, und somit Kupferoxydhydrat oder Scheele'sches Grün auf dem Zeug erzeugt wird, oder wenn der das Zeug durchdringende Bleizucker durch geeignete Durchnahmsbäder auf demselben in Bleioxyd, in kohlensaures oder schwefelsaures Blei verwandelt wird.

B) Verhalten der Wolle, Seide und Pflanzenfaser zu den Salzen in Verbindung mit den Pigmenten.

Da die nächste Wirkung der Pigmente auf die löslichen Erd- und Metallsalze, wie oben gezeigt, in der Bildung eines gefärbten basischen Salzes, eines Lacks, besteht, so ist gerade durch diese Wirkung die Möglichkeit gegeben, dass aufser jenen schon an sich leicht und fest mit der Faser verbindbaren Thonerde- und Eisenoxydsalzen auch noch andere Erd- und Metallsalze mit der Faser in eine feste Verbindung treten und somit Mittelglieder werden zur Befestigung des löslichen Pigments auf

Digitized by Google

der Faser zu einer dem Wasser und oft selbst den verdünnten Säuren und Alkalien, so wie dem Einfluss der Luft und des Lichts dauerhaft widerstehenden Farbe. So ist der Färbestoff des Blauholzes für sich allein mit der Wolle und Baumwolle nicht fest zu verbinden, und wird von heifsem Wasser vollständig wieder ausgezogen. Schwefelsaures Kupfer, mit dem die Wolle und Baumwolle getränkt worden, lässt sich ebenfalls vollständig wieder auswaschen. Werden hingegen durch Zusammenbringen von Blauholzabsud und von schwefelsaurem Kupfer diese beiden Stoffe in so weit zersetzt, dass sich ein Theil des Kupfersalzes mit mehr Säure und einem Theil des Färbestoffs gelöst, ein anderer Theil mit weniger Schwefelsäure und dem Reste des Färbestoffs niedergeschlagen in der Flüssigkeit befindet, und wird dann in diese Färbeflotte Wolle oder Baumwolle gebracht, so vereinigt sich der Niederschlag mit der Faser also, dass die dreifache Verbindung zwar keine schöne, aber doch eine dem Wasser und selbst den Seifen gut widerstehende Farbe bildet, die auch gegen das Licht weit solider ist, als der unverbundene Färbestoff für sich. Das schwefelsaure Kupfer hat also hier das Mittel gegeben, durch beiderseitige Einwirkung das Blauholzpigment mit der Faser zu verbinden; es bildete die Basis des Färbestoffs, die Beize im weiteren Sinne des Wortes.

Dieses Färben durch unmittelbares Zusammenbringen des Pigments, des Beizmittels und des Zeugs wird besonders da stattfinden können, wo die Beize in der Färbeflotte nur einen sehr langsam niederfallenden Niederschlag bewirkt, und wo die Anziehung des Zeugs zu diesem Niederschlag grofs ist. Wird dann das Zeug in dieses Gemisch der Beize und des Färbestoffs gebracht, so bildet sich die unlösliche Verbindung des Beizmittels und des Pigments erst auf und in dem Zeug und durch Mitwirkung des Zeugs. Gefärbte Niederschläge, welche sich für sich nur sehr langsam ausscheiden würden, bilden sich rasch und in Menge, wenn Wolle, Baumwolle u. s. w. zu gleicher Zeit ins Bad gebracht wird. Dieser Vorgang beweist, dass, eben so wie bei der Färbung mit substantiven Färbestoffen (siehe den Artikel Färberei), so auch hier die chemische Verwandtschaft der Faser zu der sich niederschlagenden Verbindung im Processe des Färbens mitwirkend ist, und nicht die blofse mechanische Adhäsion die Farben auf den Zeugen fixirt. Dieses Färben durch unmittelbares Zusammenbringen des adjectiven Pigments, des Beizmittels und des Zeugs findet bei der Wolle und der Seide fast durchgehends Statt. Zumal die Wolle äufsert eine solche Anziehungskraft zu den in der Flotte schwebenden Farbeniederschlägen, dass man mit ihr im Stande ist, eine Flotte fast gänzlich zu erschöpfen. Auch die Baumwolle kann in vielen Fällen, besonders mittelst längerer Einwirkung durch solch unmittelbares Zusammenbringen satt und fest gefärbt werden.

Viele Salze schlagen jedoch die Färbestoffe sehr rasch nieder. Dieses geschieht besonders, wenn das Salz und die Pigmentlösung in concentrirtem Zustande zusammentreffen, wie es zur Erzeugung dunkler und sehr satter Farben nöthig ist. Auch ist der gefärbte Niederschlag oft flockenartig und voluminös, und vermag nicht mit der Flüssigkeit, in der er suspendirt ist, in die feinsten Zwischenräume der zu färbenden Stoffe einzudringen. Seine eigne Cohäsion überwiegt die schwache Affinität der Pflanzenfaser gegen den gefärbten Niederschlag. In diesen Fällen (und diese sind sehr zahlreich in der Färberei) wird es nöthig,

Digitized by Google

um den Niederschlag nicht in der Flotte, sondern unmittelbar auf und in der Faser, zu erzeugen, die Operation zu trennen. Hier treten nun in der praktischen Färberei verschiedene Wege ein. *a*) Entweder wird das Garn oder Zeug zuerst in die Auflösung des Färbestoffes gebracht und dann in die Salzlösung. Dieses Verfahren ist für helle Farben vielfach anwendbar, und empfiehlt sich besonders durch die leicht damit zu erzielende Gleichförmigkeit der Färbung. Durchgehends wird es angewendet bei der einfärbigen Färbung mit gerbestoffhaltigen *Pigmenten* und folgender Eisen- oder Kupferbeize für Grau, Falb, Hellbraun u. *dgl.*, weil diese Pigmente schon für sich und ohne Mitwirkung des Beizmittels mit dem Zeuge sich fest vereinigen (siehe Färberei). *b*) Oder man imprägnirt zuerst die Faser mit der Salzlösung und dann erst mit dem Färbestoff; dieses nennt man das Beizen im engeren Sinne des Wortes, die Salzlösung oder das Gemenge von Salzen die Beize, und das darauf folgende Einbringen in den Färbestoff das Ausfärben. Der auf der Faser durch das successive Beizen und Ausfärben zu bildende gefärbte Niederschlag wird um so mehr sich nur auf der Faser und nicht auch im Färbebade erzeugen, es wird also um so weniger Färbestoff verloren gehen, und die Färbung um so satter und lebhafter ausfallen, je mehr die Beize sich schon vor der Berührung mit dem Pigmente in einem unlöslichen Zustande auf der Faser befunden und je richtiger das Maafs der Concentration des Bades und das quantitative Verhältniss zwischen Beize und Pigment getroffen ist. Es erhellt nun aus dem oben über die Wirkungsweise der Salze auf die Pigmente und auf die Zeuge Gesagten, dass als Beize im engeren Sinne des Wortes nur die Thonerde- und die Eisensalze aufgeführt werden können. Denn nur diese treten schon vor der Berührung des Pigments in eine feste und unlösliche Verbindung mit der Faser, welche durch den Hinzutritt des Pigments noch inniger und dauerhafter wird. Vor Allem eignet sich die Thonerde, theils wegen ihrer weifsen Farbe als Hydrat und als basisches Salz, theils wegen ihrer grofsen Zertheilung, wenn sie frisch gefällt ist, und vorzüglich wegen der Neigung vieler ihrer löslichen Salze, in basische Salze überzugehen, die sich fest mit der Faser verbinden, zur Basis für die aus wässeriger Auflösung sich ausscheidenden Pigmente, für Wolle und Seide ebensowohl, wie für die vegetabilische Faser. Das Eisenoxyd wird zur Beize besonders geschickt durch seine grofse Affinität zur Baumwolle und zum Leinen. Dagegen liefern die Salze des Zinns, Bleis, Zinks, Kupfers, Mangans und Quecksilbers erst dann mehr oder weniger dauerhafte Verbindungen mit der Faser, wenn sie schon mit dem Pigment vereinigt und von diesem zu einem unlöslichen pigmentsauren Niederschlage zersetzt, zur Faser treten; besser noch, wenn sie, in dem Augenblicke, wo sie mit dem Pigmente zusammentreten und durch dasselbe zersetzt werden, auch die Faser, die sie färben sollen, vorfinden oder sich selbst auf und in derselben befinden. Sie eignen sich deshalb sämmtlich nicht zum Beizen im engeren Sinne des Wortes; wohl aber werden sie, und zumal sehr häufig die Zinnsalze, gebraucht

a) zum Färben beim unmittelbaren Zusammenbringen von Pigment, Beize und Zeug im gleichen Bade (Scharlachfärberei auf Wolle mit Cochenille, Quercitrongelb mit Zinnsalz auf Wolle, die sogenannten Physikbäder in der Seidenfärberei u. s. w.);

b) zum vorausgehenden eigentlichen Beizen, aber ohne darauf folgen-

Digitized by Google

des Trocknen, Waschen und Reinigen, wo also die dem Zeuge adhärirende Beize mit in die Färbeflotte hinübergebracht, und somit dem Pigment ein Theil des Beizmittels beigebracht wird: ein Verfahren, welches mit dem sub *a*) bezeichneten unmittelbaren Zusammenbringen zusammenzufallen scheint, aber *in praxi* keineswegs aufs Gleiche herauskommt (so Blauholzviolett und Fernambukroth auf Baumwolle);

c) vermengt mit dem sehr concentrirten und mit Gummi etc. verdickten Pigment zum Tafeldruck.

Wir verweisen für das Einzelne auf die Artikel: Alaun, neutralisirter Alaun, Alaunbeize, Eisenbeize, Zinnbeize, Kupferbeize, und fügen hier über die Wirkungsart und den Gebrauch der Beizen im Allgemeinen noch Folgendes bei:

Einfluss der Basis. Die chemische Natur der Basis wirkt wesentlich auf die Färbung des Pigmentniederschlags. Die Salze, deren Basis ein weifses Oxyd ist, stellen das Pigment in seiner natürlichen Grundfarbe dar, jedoch so, dass jede besondere Beize dieselbe in etwas schattirt. Solche sind die Alaun- und die Zinnbeizen. Dagegen verwandeln die Beizen, deren Basis ein gefärbtes Oxyd ist, von Eisen, Kupfer, Mangan u. s. w. die ursprüngliche Farbe in eine dunklere.

Einfluss der Säure. Sehr bedeutend in den Beizen ist die Natur der Säure, theils zur Nüancirung der damit erzeugten Farbe, theils weil die gleiche Salzbase nicht aus der Verbindung mit allen Säuren gleich stark an die Faser abgegeben wird. So muss Wolle für alle satten und lebhaften Farben nicht in blofsem Alaun, sondern in Alaun und Weinstein angesotten werden; gewöhnlich in einem Gemenge von 4 Th. Alaun und 1 Th. Weinstein. Es erzeugt sich dabei ein Theil weinsaurer Thonerde, wodurch nicht sowohl eine gröfsere Auflöslichkeit des Alauns bezweckt, als vielmehr eine vermehrte Verbindung der Thonerde mit der Wollenfaser, so wie eine vortheilhafte Nüancirung der Färbung, zumal der dadurch mehr ins Scharlach geführten rothen Farbe, erreicht wird. Aus gleichem Grunde ist die Anwendung der essigsauren Thonerde und des essigsauren Eisens für die Baumwolle unerlässlich. Es verbindet sich aus gleich starken Auflösungen mehr essigsaure Thonerde mit der Baumwolle, als schwefelsaure, und liefert, auch ohne dass vor dem Färben getrocknet, und somit ein unauflösliches basisches Thonerdesalz in der Faser fixirt würde, doch eine sattere Farbe. Ein Ueberschuss von Säure hindert im Allgemeinen eine beträchtliche Anhäufung der Beize im Zeug. Daher der Vorzug des Eisenalauns vor den sauren Lösungen des schwefel- und salpetersauren Eisenoxyds. Hierin, und nicht in der verminderten Krystallisirbarkeit, liegt auch der Vorzug des mit einem Alkali versetzten Alauns vor dem gewöhnlichen, welcher, auch wenn sogleich auf die Beize gespült, also nicht durch die Hitze beim Eintrocknen das unlösliche drittelschwefelsaure Thonerdekali niedergeschlagen worden ist (siehe neutralisirter Alaun), doch eine sattere Färbung hervorbringt. Umgekehrt würde gänzliche Entfernung der Säure eben so wenig zweckdienlich seyn. Denn obschon die animalische und besonders auch die vegetabilische Faser bedeutende Verwandtschaft zu einigen Oxyden hat, wie denn z. B. Blei- und Eisenoxyd sich sehr innig mit derselben verbinden, wenn sie durch ein Alkali darauf niedergeschlagen worden sind, so liefern doch die auf solche Weise vorbereiteten Zeuge im Ausfärben nie eine satte und lebhafte

Digitized by Google

Farbe, und selbst mit den Pigmenten, welche die Salze rasch und voll niederschlagen, vereinigen sich die Oxyde nur langsam und mit Hülfe der Siedhitze. Es ist also für die Erzeugung einer lebhaften und satten Farbe offenbar eine Verbindung der Basis mit einem gewissen Antheil Säure erforderlich. (Vergl. den Artikel Zinnbeize.)

Zur Befestigung der Beize auf der Faser dient bei der Wolle vorzüglich die Anwendung einer höheren Temperatur. Für sehr viele Farben wird die Wolle durch Beize vorbereitet, indem *in einem* kochendheifsen Bade, welches Alaun, Weinstein und, je nach Bedürfen, Zinnbeizen, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Schwefelsäure u. dgl. enthält (der Sud genannt), dieselbe 1 bis 1½ Stunde bearbeitet (angesotten) wird, worauf sie nach gehörigem Verkühlen einen oder mehre Tage nass liegen bleibt, damit die Salze die Wolle gehörig durchdringen. Seide, Baumwolle und Lein dürfen beim Beizen nicht einer 35° übersteigenden Wärme ausgesetzt werden; aber auch hier sucht man durch längeres Einlegen und verdoppeltes Durchnehmen durch die Beize eine vollkommene Durchdringung zu erreichen. Die beiden Hauptmittel jedoch zur Befestigung der Beizen auf der Faser liegen, neben der Anwendung der essigsauren Beizsalze, im Galliren (Schmacken) und im Trocknen.

Das Trocknen auf die Beize kann nicht auf alle Beizen Nutzen bringen. Da der Alaun im Trocknen keine Schwefelsäure abgiebt, so wird durch dieses Mittel keine gröfsere Anhäufung und keine Befestigung dieser Beize erhalten. Eben so wenig bei einer Beize aus schwefelsaurem Kupfer oder Eisenoxydul, welches letztere noch dazu, wenn auf ihm getrocknet wird, durch ungleiche Oxydation fast unvermeidbare Ungleichheiten zur Folge hat. Schwefelsaures Zinnoxydul und Zinnchlorür, wie Zinnchlorid, können, ohne die Faser beträchtlich anzugreifen, nicht auf dem Zeuge eintrocknen. Schwefelsaures und salpetersaures Eisenoxyd, das sich mit der Baumwolle so leicht verbindet, darf doch nicht auf derselben eingetrocknet werden, ohne dass vorher schon ausgewaschen worden wäre. Die Anwendung von Essigsäure bringt auch nicht überall Nutzen. Essigsaures Blei, Kupfer, Zink geben im Trocknen keine Essigsäure ab; sie krystallisiren leicht auf der Faser, und lassen sich nach dem Trocknen durch Wasser eben so *leicht* von dem Zeuge wieder abwaschen, wie vor und ohne das Trocknen. Desto wesentlicheren Nutzen aber bringt das Trocknen auf die essigsaure Alaunbeize und auf essigsaures Eisenoxyd. Hier verdunstet ein bedeutender Theil der Essigsäure, und auf dem Zeuge bleibt, bei der Eisenbeize, neben neutralem auch ein unlösliches basisch essigsaures Salz, und bei der Alaunbeize, neben basisch essigsaurer Thonerde, zugleich ein überbasisches schwefelsaures Thonerdekali (siehe den Artikel Alaunbeize). Die Folge hiervon ist nicht nur im Allgemeinen, dass das schon vor der Berührung des Pigments mit einem unlöslichen Salze innig verbundene Zeug jetzt im Ausfärben sattere oder wenigstens doch haltbarere Farben annimmt, sondern im Besondern auch, dass das durch das Trocknen unlöslich gewordene Beizsalz sich in den folgenden Reinigungs- und Ausfärbebädern nicht ablöset, und sich also auch nicht über solche Stellen verbreitet, die etwa ungefärbt erhalten werden sollen. Darum muss das Trocknen immer angewandt werden bei der örtlichen (topischen) Färberei, dem Zeugdruck, da ohne dasselbe die erzeugten Farben sich nicht auf den Raum beschränken würden, den die Zeichnung an-

Digitized by Google

weist. Es zieht dagegen das Trocknen auch mehre Nachtheile mit sich. Bei einem nicht sehr sorgfältigen Verfahren wird theils durch Krystallisation, theils durch Oxydation ungleiche Anhäufung der Beize auf dem Zeuge verursacht und Flecken im Ausfärben erzeugt. Dieses geschieht besonders gern bei Eisenoxydul-, Blei-, Kupfer- und Manganbeizen. Durch gehörige Beschleunigung des Trocknens und gleichmäfsige Ausbreitung des Zeugs während desselben (mittelst kupferner, durch Dampf erwärmter Cylinder, oder indem man das Zeug unter fortwährendem Wechsel heifser trockner Luft, zwischen hölzernen Walzen ausgespannt, auf und nieder gehen lässt) kann diesem Uebelstande bei Geweben entgegengearbeitet werden, nicht so leicht aber bei Garnen. Da für diese noch ein zweiter Nachtheil des Trocknens eintritt, nämlich die Schwierigkeit eines gleichförmigen Wiedernetzens, auch hier nicht der Zweck einer nur örtlichen Färbung, wie beim Zeugdruck, zum Trocknen auf die Beizen zwingt, so wird für Garne und für einfärbige Gewebe in den meisten Fällen auf die Beizen nicht mehr getrocknet.

Als ein zweites Mittel zur Befestigung der Beizen wurde ehemals und wird zum Theil noch jetzt, neben der Anwendung der essigsauren Beizsalze und neben dem Trocknen, und auch ohne dasselbe, das Galliren oder Schmacken angewendet. Die mit dem Absude von Galläpfeln, Knoppern, Sumach oder Eichenlohe heifs imprägnirte Faser zieht sowohl die Gerbesäure als den gelblichen und falben Färbestoff dieser Pigmente sehr fest in sich, und nimmt darauf aus der gleichen Alaun-, Blei-, Kupfer- oder Zinnbeize einen weit stärkeren Antheil, zum Theil als gerb- und pigmentsaures Oxyd, also in unlöslicher Gestalt, in sich auf. Es ist dieses Gallen und folgendes Beizen ein eigentliches Färben (Vorfärben), durch welches nicht nur die Thonerde als pigmentsaures Salz, sondern auch die sonst durch Auswaschen leicht wieder von der Faser zu entfernenden Kupfer-, Blei- und Zinnoxyde als Lacke fest mit dieser vereinigt werden. Bei dem darauf folgenden Ausfärben in einem andern Pigmente tritt dieses dann zum Theil an die Stelle des Gallus oder Schmacks, ohne jedoch diesen gänzlich zu verdrängen, so dass in den erhaltenen Farbenüancen der falbe Färbestoff dieser gerbesauren Pigmente sich immer mit geltend macht. Es wird deshalb für reine helle Farben das Galliren gänzlich vermieden und durch Anwendung stärkerer und essigsaurer Beizen und darauf folgendes Trocknen ersetzt werden müssen. Deshalb ist auch in der Druckerei, wo das Trocknen doch stattfinden muss und leichter gemacht werden kann, das Galliren fast gänzlich aufser Uebung gekommen; es ist jedoch in der Garnfärberei, besonders für Zinnbeizen, nicht leicht zu entbehren und das einzige Mittel, um aus Kupfer-, Blei- und Zinnbeizen einen festen Niederschlag zu erhalten. Bei Eisenbeizen ist das Galliren natürlich nur da anwendbar, wo das dadurch erzeugte Grau mit in die verlangte Nüançe eingeht, z. B. für Dunkelbraun, Olive u. s. w.

Wir erwähnen noch der auffallenden Einwirkung verschiedener Beizen gegen einander. Runge hat in seiner Farbenchemie zuerst aufmerksam gemacht auf die gegenseitige Anziehung der Salze und Oxyde, sey es, dass sie gemengt oder nach einander als Beizen angewendet werden und die hierdurch entstehende Aufhäufung und Befestigung beider auf der Faser. Baumwolle nimmt aus einer Beize, die neben Eisenoxyd oder Kupferoxyd auch noch Alaun enthält, mehr des Metalloxydes in sich auf, als wenn sie durch eine übrigens gleich

Digitized by Google

starke, aber nur Eisen- und Kupferoxyd und keinen Alaun haltende Lösung durchgenommen wird. Dieser theoretisch interessante Satz ist noch nicht so weit aufgehellt, dass sich praktische Vortheile daraus ergäben, jedoch wäre es möglich, dass die natürliche Verwandtschaft der Erden und Oxyde gegen einander ein Mittel liefern könnte, auch solche Salze, die für sich allein wenig Verwandtschaft zur Faser haben und höchstens durch Galliren befestigt werden können, in den Kreis der eigentlichen Beizen zu ziehen.

Quantitative Verhältnisse Der Grad der Sättigung des Zeugs mit dem Pigment, d. h. die mehr oder minder satte Färbung, wird bestimmt theils nach dem Grade der Sättigung des Zeugs mit der vorausgehenden Beize, denn es muss eine bestimmte Menge des Beizsalzes mit der Faser verbunden seyn, um eine bestimmte Quantität des Pigments auszuscheiden, theils nach der genügenden Menge des in der Flotte dargebotenen Färbestoffs, theils nach der Concentration des Beiz- und Ausfärbebades. Wegen der sehr geringen Sättigungscapacität der Pigmente bedarf es zur Darstellung einer satten vollen Farbe weniger sehr concentrirter Beizen als einen Ueberschuss an Pigment im Ausfärbebade. Es ist auffallend, welch aufserordentlich geringe Menge des mit dem Zeuge verbundenen Beizmittels eine grofse Menge des Pigments zu sättigen und zu binden vermag, z. B. beim Krappviolet auf Eisenbeizen. Richtige quantitative Verhältnisse zwischen Pigment und Beize sind noch nicht bestimmt, und zuverlässige Untersuchungen hierüber sehr schwierig. Fast jedes Pigment verlangt zur Erreichung eines bestimmten Resultats eine eigne Behandlung, welche der Färber nur durch längere eigne Beobachtung erlernen kann. Bei einem und demselben Pigmente bringen mehr oder minder concentrirte Beizen sehr verschiedene, nicht nur quantitativ, in Hinsicht auf Tiefe und Sattigkeit der Farbe, sondern auch qualitativ, in Hinsicht auf die Nüançe, von einander abweichende Färbungen hervor, z. B. Krappbraun und Krappviolet und Lilas, je nach der verschiedenen Stärke der Eisenbeize. Im Allgemeinen aber verlangen dunkle und satte Farben eine starke Beizung. Die Beizen werden entweder über den zu färbenden Stoff gleichmäfsig verbreitet, wenn eine einfärbige Färbung verlangt wird, bei Zeugen vermittelst der Flartschmaschine, bei Garnen, indem sie in einem mehr oder weniger concentrirten Bade durchgenommen und nach Bedarf eine Zeitlang darin eingelegt werden; oder sie werden nur stellenweise auf das Zeug gebracht, in einem durch Gummi oder Stärkekleister verdickten Zustande, wenn das Zeug mehre Farben darstellen soll. Dieses geschieht mittelst der Handgriffe des Druckers, entweder durch den Cylinder oder durch den Handdruck. Es folgt hieraus, dass sich nur bei der Färberei bei Geweben die Beizen in sehr concentrirter Gestalt anwenden lassen; die Manipulationen der Garnfärberei bedingen immer ein längeres Bad, und die dadurch entstehenden Kosten eine weniger concentrirte Beize. Die Beizen von Eisen, Blei, Kupfer und Zinn erzeugen eine um so dunklere und sattere Färbung, je concentrirter sie angewendet werden; die Behauptung Runge's, dass Alaunbeize nicht eine mit dem Grade ihrer Concentration steigende Tiefe der Farbe hervorrufe, findet sich durch die Erfahrung bestätigt, wenn nur die mehr oder weniger concentrirten Beizen verglichen werden, welche beim Zeugdruck gewöhnlich angewendet werden; bei der beträchtlich gröfsern Verdünnung der Beizen aber, wie sie in der Garnfärberei ge-

Digitized by Google

braucht werden, treten doch sehr merkbare Unterschiede ein. Jedenfalls giebt eine concentrirtere Alaunbeize, wenn auch nicht tiefere, doch haltbarere Farben.

Reinigen auf die Beize. Bei der nur örtlichen Färbung des Zeugdrucks ist eine sorgfältige Reinigung von der überschüssigen, dem Zeuge nur adhärirenden Beize unumgänglich erforderlich, damit nicht dieser Theil der Beize in der Ausfärbeflotte sich von der Faser ablöse und mit Pigment verbunden sich auf anderen Stellen des Zeugs ablagere und auffärbe, welche weifs oder anders gefärbt erscheinen sollen (damit die Farbe nicht in den Grund schlage). Auch bei einfärbigen Zeugen und Garnen, wo dieser Grund wegfällt, ist eine Reinigung auf die Beize, sey auf dieselbe getrocknet worden oder nicht, doch deshalb erforderlich, damit nicht dieser überschüssige sich ablösende Theil der Beize einen Theil des Pigments in der Flotte niederschlage und somit Verlust verursache. Dieser Regel, wenn sie allgemein ausgesprochen wird, wie gewöhnlich geschieht, widerspricht die Erfahrung der Praktiker, welche keineswegs auf alle Beizen und für alle Pigmente eine Reinigung stattfinden lassen, versteht sich bei einfärbiger Färbung. Entscheidend ist hier nur das eigenthümliche Verhalten eines jeden Farbestoffes gegen seine Beize, und sein Preis. Während ein Vorhandenseyn freier Beize im Bade nicht nur Verlust, sondern bei einigen Pigmenten selbst eine wesentliche Verschlechterung der Nüançen zur Folge hat, z. B. Blauholz auf Alaunbeize, Krapp auf Eisenbeize, giebt es andere Färbestoffe, welche gleichmäfsiger und satter von der Baumwolle angezogen werden, wenn etwas freie Beize in der Flotte enthalten ist, z. B. Quercitron auf Alaunbeize. Hier wird also dem Ausfärben, je nach der Concentration der angewendeten Beize, gar kein oder nur ein geringes Reinigen vorangehen. Bei anderen Färbestoffen steht der durch die freie Beize im Bade erzeugte wirkliche Verlust nicht im Verhältniss mit der durch die Reinigung vermehrten Handarbeit, z. B. bei geringen Blauholzfarben. Auf Zinnbeizen geben Blauholz und Fernambuk nur dann satte und lebhafte Farben für Baumwolle, wenn überschüssige freie Beize oder ein saures Zinnsalz mit in dem Bade enthalten ist. Aehnliche Fälle finden bei der Färberei auf Wolle und Seide gar viele statt, wo also nicht auf die Beize gereinigt, nur das, was sich durch mechanischen Druck entfernen lässt, weggenommen wird.

Wenn auf Wolle nach der Behandlung im Sud, oder auf Seide nach dem Alaunen gereinigt werden soll, so geschieht dies nur durch Waschen in fliefsendem Wasser. Auf gebeizte Baumwollengarne oder einfärbige Zeuge, die auf die Beize nicht getrocknet worden sind, wird die überschüssige Beize, je nach ihrer und des folgenden Pigments Natur, entweder nur durch mechanisches Ausdrücken oder durch Ausspülen in fliefsendem Wasser entfernt. Ist aber auf die Beize getrocknet (also insbesondere beim Zeugdruck), so fällt das Wiedernetzen des Zeugs mit dem Reinigen von der überschüssigen adhärirenden Beize und ihrem Verdickungsmittel zusammen. Dieses für den Erfolg der Färbung höchst wichtige Geschäft geschieht dann entweder durch längeres Einhängen in fliefsendes Wasser oder durch Durchnehmen durch heifses Wasser, dem entweder gar nichts, oder Kreide, oder Kleie, oder Kuhkoth zugesetzt ist. Der Zweck dieser Reinigungsoperation bei dem mit essigsaurem Eisen oder Alaunbeize bedruckten Zeuge ist, aufser dem Wiedernetzen,

Digitized by Google

a) das Verdickungsmittel aufzulösen und grofsen Theils wegzunehmen;
b) den unverbundenen, nur mechanisch anhängenden Theil der Beize zu entfernen;
c) zu verhindern, dass dieser abgelösete Theil der Beize sich nicht im Bade auflöse und in den weifsen Grund schlage, und endlich
d) die wirklich mit der Faser verbundenen basischen Thonerde- oder Eisensalze noch vollkommener mit derselben zu vereinigen.

Das längere Einhängen in fliefsendes Wasser bewirkt nur *a*) und *b*). Das Passiren durch kochendheifses Wasser trägt schon dazu bei, auch den Zweck *d*) zu erreichen. Denn die hohe Temperatur des Bades, in welches das getrocknete Zeug schnell und plötzlich eingesenkt werden muss, vollendet die Zersetzung der essigsauren Alaunbeize, die vollständige Ausscheidung des überbasischen schwefelsauren Thonerdekali's. Aber der wichtige unter *c*) angegebene Zweck wird durch heifses Wasser noch nicht erreicht; im Gegentheil, wenn man eine grofse Anzahl von Stücken durch das gleiche Reinigungsbad nimmt, wird die darin übergehende Essigsäure auflösend auf die gebeizten Stellen zu wirken anfangen. Diesem Uebelstande begegnet man durch Zusatz von Kreide. Am vollkommensten erreicht man alle Zwecke durch das heifse Kuhmistbad. Der Kuhkoth enthält eine eigne Säure und einen bräunlichen Färbestoff. Beide treten nach Art der Pigmente (siehe den Artikel Färberei) mit dem als Beize aufgedruckten Salze zu einer unlöslichen Verbindung zusammen, und indem sie Essigsäure abscheiden und auf dem Zeuge einen unlöslichen olivenbraun gefärbten Niederschlag bilden, wird die Beize vollkommen fest mit der Faser vereinigt, während zu gleicher Zeit der nur mechanisch anhängende und im heifsen Bade gelösete Theil der Beize durch den Kuhkoth als ein unlöslicher Niederschlag gebunden wird, welcher sich gar nicht oder doch so schwach auf den weifsen Grund absetzt, dass er durch das nachfolgende Waschen in fliefsendem Wasser leicht wieder entfernt werden kann. Die auf dem Zeuge gebildete Kuhkothfarbe aber wird bei dem darauf folgenden Ausfärben durch den Krapp, das Blauholz u. s. w. wiederum zersetzt und das Kuhkothpigment ausgetrieben. Der Kuhkoth wirkt also hier ganz ähnlich dem zum Vorfärben angewandten Lerchenschwamm, Sumach, Gallus oder geringeren Krapp. So wie aber oben schon angegeben worden ist, dass der, vor der Beize beim Galliren oder nach der Beize beim Vorfärben, mit Sumach u. s. w. gebildete gerbe- und pigmentsaure Beizniederschlag durch das folgende Ausfärben im Krapp, Blauholz, Quercitron u. s. w. nie gänzlich wiederzersetzt und das falbe Pigment nicht gänzlich wieder ausgeschieden werde, so ist auch die gebildete Kuhkothfarbe zwar viel leichter, aber doch nicht durch ein jedes Pigment vollständig auszutreiben. Für helle und zarte Farben, welche durch den Kuhkoth getrübt werden würden, zieht man daher vor, auf die Beize durch ein Bad von Lerchenschwamm, häufiger noch von Kleie, zu reinigen. Das chemische Verhalten der Kleie ist ein anderes, als das des Kuhkoths, aber seine Wirkung ist ähnlich, da auch sie die abgelösete freie Säure unauflöslich niederschlägt, und also das Beflecken des weifsen Grundes verhindert. Wenn viele Stücke, und besonders mit starken Beizen und vollen Mustern, durch das gleiche Reinigungsbad genommen werden, setzt man, um die aufgelösete Essigsäure zu binden, auch dem Kuhmist oder der Kleie noch Kreide zu. In vielen Fällen kann dem Kuhkoth auch Sumach substituirt, oder zugesetzt werden. Der gute Erfolg dieser für die fol-

Digitized by Google

gende Färbung höchst wichtigen Operation hängt hauptsächlich von der richtigen Temperatur, die nicht für alle Beizen bis zum Siedpunkte steigen soll, und von der schnellen und guten Manipulation ab. Es würde übrigens die Gränzen unsers Werkes überschreiten, näher darin einzutreten, welche dieser verschiedenen Reinigungsarten für jede Art von Beize und für jedes Pigment sich eigne. Nach dem Kuhmist- oder Kleiebade wird das gebeizte Zeug durch Spülen im Bache und durch Walken noch vollkommen gereinigt, und ist nun zum Ausfärben zugerüstet.

O — r.

Benzamid. Entdeckt von J. L. und Wr. Formel: $C_{14} H_{14} N_2 O_2$.

Zusammensetzung (J. L. u. Wr.):

14 At.	Kohlenstoff	1070,16	69,73
14 »	Wasserstoff	87,36	5,69
2 »	Stickstoff	177,04	11,53
2 »	Sauerstoff	200,00	13,05
1 At.	Benzamid	1534,56	100,00.

Das Benzamid ist ein Product von der wechselseitigen Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Cyanbenzoyl und Ammoniak; es ist ferner ein Zersetzungsproduct der Hippursäure mit Bleisuperoxyd (Fehling). Man stellt es dar, indem man vollkommen trockenes Ammoniakgas zu reinem Benzoylchlorid leitet, welches sich damit unter starker Erhitzung in eine feste Masse verwandelt. Diese Masse ist ein Gemenge von Salmiak und Benzamid. Zur vollständigen Sättigung des Chlorbenzoyls mit Ammoniak ist es erforderlich, die bereits feste Masse zu wiederholten Malen aus dem Gefäfse herauszunehmen, zu zerdrücken und von Neuem der Wirkung des Ammoniakgases auszusetzen. Aus der Masse wird alsdann der Salmiak mit kaltem Wasser ausgewaschen; das zurückbleibende Benzamid wird in kochendem Wasser gelöst, bei dessen Erkalten es sich in Krystallen absetzt. War das Ammoniakgas nicht getrocknet, so erzeugt sich bei der Einwirkung auf das Chlorbenzoyl, auf Kosten des Wassers, eine entsprechende Menge benzoësaures Ammoniak, und man erhält weniger Benzamid. War das Chlorbenzoyl nicht vollständig mit Ammoniak gesättigt, so wird, wie sich aus dem Verhalten des Benzamids zu Säuren erklärt, das gebildete Benzamid bei der Behandlung der Masse mit heifsem Wasser wieder vollständig oder zum Theil zersetzt, je nach der Menge des frei gebliebenen Chlorbenzoyls.

Aus Hippursäure $= C_{18} H_{16} N_2 O_5$, erhält man das Benzamid, wenn man die Säure mit Bleisuperoxyd und Wasser kocht; es entwickelt sich hierbei Kohlensäure und es bildet sich hippursaures Bleioxyd und Benzamid, welche gelöst bleiben. Man mischt der heifsen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure zu, mit sorgfältiger Vermeidung eines Ueberschusses, kocht unter neuem Zusatz von Superoxyd, und wiederholt dies so oft, bis alle Hippursäure in Benzamid verwandelt ist. Aus der zuletzt bleifreien Flüssigkeit krystallisirt beim Abdampfen das Benzamid.

Das Benzamid bildet farblose, durchsichtige, stark perlmutterglänzende Krystalle; seine Form ist eine gerade rhombische Säule, an welcher die scharfen Seitenkanten durch eine Fläche abgestumpft sind, welcher ein deutlicher Blätterdurchgang parallel geht, auf welche Fläche Zuschärfungen des Endes gerade aufgesetzt sind. Durch die vorherrschende Fläche jenes Blätterdurchganges erscheinen die Krystalle gewöhnlich als rechtwinkelige, vierseitige Tafeln mit zugeschärftem Rande. Das Benzamid zeigt bei seiner Krystallisation eine merkwürdige Erscheinung, die ohne

Digitized by Google

Zweifel auf einer in der Flüssigkeit selbst vor sich gehenden Verwandlung des wasserhaltigen Körpers in den wasserfreien beruht. Aus der kochend heifs gemachten Auflösung setzt es sich bei raschem Erkalten in perlmutterglänzenden, dem chlorsauren Kali sehr ähnlichen Krystallblättchen ab. Langsam erkaltend und bei einer gewissen Concentration, erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer weifsen Masse, die aus sehr feinen, seidenartigen Krystallnadeln besteht. Nach einem oder mehreren Tagen, oft schon nach einigen Stunden, sieht man in dieser Masse einzelne grofse Höhlungen entstehen, in deren Mittelpunkt sich ein einzelner grofser, oder einige grofse, wohl ausgebildete Krystalle befinden, in welche sich die seidenglänzende Modification verwandelt hat; nach und nach verbreitet sich diese Umwandlung der Form durch die ganze Masse hindurch.

Das Benzamid schmilzt bei + 115° zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer grofsblättrig krystallinischen Masse erstarrt, worin man häufig Höhlungen mit wohlausgebildeten Krystallen findet. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Sein Dampf riecht bittermandelölartig, ist leicht entzündlich und brennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich; auch löst es sich in siedendem Aether. Bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt das Benzamid mit Kalihydrat kein Ammoniak; bei der Siedhitze aber wird reichlich Ammoniak entwickelt und es entsteht benzoësaures Kali. Mit einer starken Säure erhitzt, löst es sich auf, indem es sich ebenfalls in Ammoniak und in Benzoësäure verwandelt, die beim Erkalten auskrystallisirt. Durch Kochen mit reinem Wasser dagegen, geht diese Umwandlung in Benzoësäure und Ammoniak nicht vor sich. Sie besteht darin, dass unter dem Einflusse der Alkalien und Säuren, von 1 Atom Benzamid, die Elemente von 1 Atom Wasser assimilirt werden, wodurch 1 Atom Benzoësäure und 1 Aequivalent Ammoniak gebildet wird.

Man kann das Benzamid, wie durch seinen Namen angedeutet ist, betrachten als ein Amid vom Benzoyl, $= C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_4$. Zum benzoësauren Ammoniak steht es vollkommen in derselben Beziehung, wie das Oxamid zum oxalsauren Ammoniak. Es ist benzoësaures Ammoniumoxyd minus den Elementen von 2 Atomen Wasser. Bei seiner Bildung zersetzt sich 1 Atom Chlorbenzoyl ($C_{14}H_{10}O_2Cl_2$) mit 2 Aequivalenten Ammoniak ($=2N_2H_6$), in der Art, dass alles Chlor mit der Hälfte des Stickstoffs und $^2/_3$ des Wasserstoffs vom Ammoniak Chlorammonium bildet, während die andere Hälfte des Stickstoffs und $^1/_3$ des Wasserstoffs zu $C_{14}H_{10}O_2$ (Benzoyl) treten und damit $C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_4$ oder Benzamid erzeugen.

Wird das Benzamid mit einem Ueberschusse von wasserfreiem kaustischen Baryt erhitzt, so geräth derselbe in eine Art von Schmelzung, indem er sich in Hydrat zu verwandeln scheint; es entwickelt sich Ammoniak, und zugleich destillirt ein farbloser, ölartiger Körper über. Er schwimmt auf Wasser, riecht aromatisch und zeichnet sich durch einen fast zuckersüfsen Geschmack aus. Er wird weder von kaustischen Alkalien, noch Säuren, noch durch schmelzendes Kalium verändert. Er entsteht auch ohne Bildung von Ammoniak, aber unter Bildung von Cyankalium, wenn man Kalium mit Benzamid zusammenschmilzt. Ferner, wenn man Benzamiddampf durch eine enge, glühende Glasröhre leitet, wobei sich keine Kohle absetzt und überhaupt nur ein kleiner Theil des Benzamids zersetzt wird. Dieser liquide Körper verdient näher untersucht zu werden. *Wr.*

Digitized by Google

Benzhydramid, von Laurent entdeckt. Formel: $C_{21} H_{18} N_2$ (Berzelius).

Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Benzoïnamid und Hydrobenzamid (Laurent).

Es entsteht durch Einwirkung von kaustischem Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl (s. Azobenzoyl). Die harzähnliche Masse, in die das Oel verwandelt ist, wird mit Aether ausgekocht, worin sich Hydrobenzamid und Benzhydramid auflösen. Das erstere zersetzt sich beim fortgesetzten Kochen in Ammoniak und Benzoylwasserstoff, das letztere krystallisirt beim Erkalten der Lösung, gemengt mit Azobenzoyl. Man scheidet beide durch Behandlung mit kochendem Alkohol, welcher das Azobenzoyl zurücklässt, und reinigt das Benzhydramid durch Umkrystallisiren in Alkohol.

Es bildet kurze, rechtwinklige, 4 oder 6seitige Prismen mit 2flächiger Zuspitzung, es ist unlöslich in Wasser, schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt durchscheinend, gummiartig. In höherer Temperatur wird es zersetzt. Durch Kochen mit Salzsäure wird es nicht verändert, wodurch es sich vom Hydrobenzamid unterscheidet (*Annal. de Ch. et Ph.* 66 *p.* 180).

Wr.

Benzid, ein im isolirten Zustande noch nicht dargestellter Körper, der in mehreren von Mitscherlich entdeckten Verbindungen angenommen werden kann, und der entsteht, wenn aus der Zusammensetzung von 1 Atom Benzol $= C_{12} H_{12}$, 1 Aequivalent Wasserstoff austritt. Seine Zusammensetzungsformel ist $= C_{12} H_{10}$. Die bis jetzt bekannten Verbindungen desselben sind: das Sulfobenzid $= C_{12} H_{10} + SO_2$, die Benzidunterschwefelsäure $= C_{12} H_{10} + S_2 O_5$, das Nitrobenzid $= C_{12} H_{10} O + N_2 O_3$, das Stickstoffbenzid $= C_{12} H_{10} + N_2$.

Wr.

Benzidunterschwefelsäure, Benzidschwefelsäure, Benzinschwefelsäure. Von Mitscherlich entdeckt. Entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol. Formel: $C_{12} H_{10} S_2 O_5$ oder $S_2 O_5 + C_{12} H_{10}$.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mitscherlich):

12 At.	Kohlenstoff	917,220	48,739
10 »	Wasserstoff	62,397	3,315
2 »	Schwefel	402,330	21,378
5 »	Sauerstoff	500,000	26,568
1 At.	Benzinschwfls.	1881,947	100,000.

Man kann sie betrachten als eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure mit dem Körper $C_{12} H_{10}$ (Benzid), oder als eine Verbindung von 1 Atome Schwefelsäure mit Sulfobenzid $= SO_3 + (C_{12} H_{10} SO_2)$, dadurch entstanden, dass von 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Benzol die Elemente von 1 Atom Wasser abgeschieden worden sind. Sie entsteht auch, wenn man Sulfobenzid in warmer concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Um sie darzustellen, löst man Benzol bis zur Sättigung in rauchender Schwefelsäure auf, indem man die Masse, die sich erhitzt, zuweilen abkühlt. Hierauf vermischt man sie mit Wasser, wobei sich Sulfobenzid krystallinisch abscheidet. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und genau mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird abfil-

Digitized by Google

trirt und die Lösung des benzidunterschwefelsauren Kupferoxyds zur Krystallisation verdunstet. Das wohlkrystallisirte Salz wird in Wasser gelöst, durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas gefällt und die abfiltrirte Säure bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Sie erstarrt zu einer krystallinischen Masse; weiter erhitzt, wird sie zerstört.

In den benzidunterschwefelsauren Salzen ist 1 At. Basis mit 1 At. Säure verbunden. Sie vertragen über 200°, ohne zersetzt zu werden. Sie sind noch wenig bekannt; man weifs nur, dass die Salze von Ammoniak, Eisenoxydul, Kali, Kupferoxyd, Natron, Silberoxyd und Zinkoxyd gut krystallisirbar sind. Das Barytsalz bildet krystallinische Krusten. *Wr.*

Benzil, von Laurent entdeckt und irrigerweise für das isolirte Benzoyl gehalten. Entsteht aus dem Benzoïn durch Einwirkung von Chlor oder von Salpetersäure. Formel: $C_{14} H_{10} O_2$, also isomerisch mit Benzoyl.

Zusammensetzung (Laurent):

14 At.	Kohlenstoff	1070,09	80,32
10 »	Wasserstoff	62,39	4,68
2 »	Sauerstoff	200,00	15,00
		1332,48	100,00

Laurent erhielt das Benzil, indem er über geschmolzenes Benzoïn so lange trocknes Chlorgas leitete, als noch die Bildung von Chlorwasserstoff bemerkbar war. Die zurückbleibende krystallinische Masse ist das Benzil, einfach dadurch entstanden, dass aus der Zusammensetzung des Benzoïns 1 Aequivalent Wasserstoff weggenommen worden ist. Durch Auflösen in heifsem Alkohol wird es rein und krystallisirt erhalten. — Nach Zinin erhält man es, wenn man trockenes Benzoïn mit ungefähr dem doppelten Gewicht concentrirter farbloser Salpetersäure gelinde erwärmt. Unter starker Entwickelung von salpetriger Säure schmilzt das Benzoïn und erhebt sich als ein gelbes, ölartiges Liquidum auf die Oberfläche. Sobald es ganz klar geworden ist, ist es reines Benzil, welches beim Erkalten erstarrt.

Das Benzil krystallisirt aus Alkohol, und besonders beim freiwilligen Verdampfen aus Aether, in langen, durchsichtigen, 6seitigen Prismen mit 3flächiger Zuspitzung; ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether; schmelzbar und bei ungefähr 92° erstarrend; unzersetzt sublimirbar; es verbrennt mit rufsender Flamme. Von warmer Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser wieder unverändert gefällt; von Salpetersäure wird es nicht verändert; auch nicht von kaustischer Kalilauge. Aber von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe aufgenommen, die beim Erhitzen verschwindet, indem das Benzil in Benzilsäure übergeht.

Eine mäfsig concentrirte, noch heifse Lösung von Benzil in Alkohol bildet mit kaustischem Ammoniak einen feinkörnigen, weifsen Niederschlag, welcher etwa 10 Stunden lang bei einer Wärme von 70° stehen gelassen, dann abgewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst, farblose, sehr glänzende und irisirende dünne Prismen giebt. Dieser Körper ist in Wasser fast unlöslich, er ist unlöslich in Ammoniak und Kalilauge. Durch eine Lösung von salpetersaurem Silber oder essigsaurem Blei in Alkohol wird seine Auflösung nicht gefällt. Nach der Analyse von Zinin, welcher diese Substanz entdeckt hat, ist sie nach der Formel:

Digitized by Google

C_{42} H_{30} N_2 O_2 zusammengesetzt. Bei ihrer Bildung entsteht zugleich benzoësaures Aethyloxyd und ein anderer, in Alkohol leichter löslicher, nicht näher untersuchter Stoff (*Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd.* 34. *p.* 190).

Wird eine Auflösung von 1 Th. Benzil in siedendem Alkohol mit 1 Th. fast wasserfreier Blausäure vermischt, so bilden sich in der Ruhe grofse, farblose, rhombische Tafeln. Dieser Körper schmilzt beim Erwärmen unter Zersetzung und Zurücklassung von Benzil. Von siedendem Wasser und von Salzsäure wird er nicht verändert; mit kaustischem Ammoniak, sowie mit Salpetersäure, giebt er Benzil. Seine Lösung in Alkohol giebt mit einer Lösung von salpetersaurem Silber in Alkohol Cyansilber und Benzil.

Dieser Körper ist nach der Formel: C_{16} H_{12} N_2 O_2 zusammengesetzt; er kann also als eine Verbindung von 1 Aeq. Benzil mit 1 Aeq. Cyanwasserstoff betrachtet werden (Zinin, a. a. O). *Wr.*

Benzilsäure, von J. L. entdeckt. Entsteht aus dem Benzil, indem unter dem Einfluss von Kali 2 Atome Benzil die Elemente von 1 At. Wasser aufnehmen. Formel der krystallisirten Säure: C_{28} H_{22} O_5 + aq.

Zusammensetzung der wasserfreien (J L.):

28 At.	Kohlenstoff	2140,18	77,06
22 »	Wasserstoff	137,27	4,94
5 »	Sauerstoff	500,00	18,00
1 At.	Benzilsäure =	2777,45	100,00

Um diese Säure darzustellen, wird Benzil in einer ziemlich concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol bei Siedhitze aufgelöst. Die violettblaue Farbe der Lösung verschwindet beim Kochen. Man hört mit dem Zusetzen von Benzil auf, wenn die Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt, kocht noch eine Zeit lang, bis sich eine Probe in Wasser vollständig löst, verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne und stellt die zerriebene Masse in eine kohlensäurehaltige Atmosphäre, bis alles freie Kali in kohlensaures verwandelt ist. Alsdann wird die Masse in Weingeist aufgelöst, die von dem ungelöst gebliebenen kohlensauren Salz abgegossene Lösung mit Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, mit Thierkohle entfärbt, filtrirt, die Kohle mit heifsem Wasser ausgewaschen und sämmtliche Flüssigkeit im Wasserbade zur Krystallisation abgedampft. Die Auflösung des benzilsauren Kalis wird zu einem Ueberschuss von sehr verdünnter und bis zum Sieden erhitzter Salzsäure gegossen. Beim langsamen Erkalten trübt sich die Flüssigkeit und erfüllt sich mit glänzenden Nadeln von Benzilsäure.

Die Benzilsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, schmeckt säuerlich bitter, ist geruchlos, schmilzt bei 120°, wird beim starken Erhitzen roth, verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch und entwickelt, unter Verkohlung, einen violettrothen Dampf, der sich zu einem carminrothen, in Wasser unlöslichen Liquidum verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt die Säure mit stark rufsender Flamme. Ein charakteristisches Verhalten der Benzilsäure und ihrer Salze ist die schöne, tief carminrothe Farbe, welche sie der Schwefelsäure ertheilt, die aber beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. *Wr.*

Digitized by

Benzilsaure Salze. Nur folgende sind bekannt:

Benzilsaures Bleioxyd, $\overline{Bl}\,PbO$, entsteht als ein weifser, pulveriger Niederschlag, wenn zu einer Auflösung der Säure in Wasser neutrales essigsaures Bleioxyd getropft wird. Das Salz ist in heifsem Wasser etwas löslich. Es schmilzt zu einem rothen Liquidum und entwickelt dann den violettrothen Dampf.

Benzilsaures Kali, $\overline{Bl}\,KO$. Farblose, durchsichtige Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich, schmilzt bei 200° ohne Zersetzung, enthält kein Wasser. Zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen, unter Bildung eines farblosen, ölartigen, naphtalinartig riechenden, in Wasser unlöslichen Körpers.

Benzilsaures Silberoxyd, $\overline{Bl}\,AgO$. Weifses, krystallinisches, in heifsem Wasser etwas lösliches Pulver, welches durch Fällung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber erhalten wird. Bei 100° nimmt es eine blaue Farbe an, ohne an Gewicht zu verlieren; später wird es carminroth und beim weiteren Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Entwickelung eines violettrothen Dampfes. *Wr.*

Benzimid. Entdeckt von Laurent. Formel: $C_{28}H_{22}N_2O_4$.

Zusammensetzung (Laurent):

		Berechnet.	Gefunden.
28 At. Kohlenstoff	2140,18	74,99	74,86
22 » Wasserstoff	137,27	4,80	4,94
2 » Stickstoff	177,04	14,02	13,20
4 » Sauerstoff	400,00	6,19	7,00
1 At. Benzimid =	2854,49	100,00	100,00.

Es ist in geringer Menge im rohen Bittermandelöl enthalten. Es setzt sich, bei der Bereitung des Bittermandelöls, zuweilen aus dem damit überdestillirten Wasser ab, besonders aus solchem, welches schon mehrere Male mit neuer Mandelmasse destillirt worden ist. Zuweilen erhält man dabei eine gelbe, harzähnliche Masse; diese ist ein Gemenge von flüchtigem Oel, Benzoïn und Benzimid. Durch Behandlung mit einer kleinen Menge Aethers wird das Oel ausgezogen; der Rückstand wird dann in siedendem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten sich das Benzimid zuerst ausscheidet, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Es bildet eine aus feinen Nadeln bestehende, sehr leichte, flockige Masse, ist farblos, geruchlos, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether sehr wenig löslich, schmelzbar, unzersetzt destillirbar, mit Flamme brennbar. Das Geschmolzene erstarrt bei 167° zu einer krystallinischen Masse. Von rauchender Schwefelsäure wird es mit tief indigblauer, von gewöhnlicher Säure mit smaragdgrüner Farbe aufgelöst. Beim Erhitzen sublimirt sich daraus Benzoësäure. In concentrirter heifser Salpetersäure ist es leicht und ohne Zersetzung der Säure löslich, eben so in Chlorwasserstoffsäure. Die Säuren enthalten dann Ammoniak und Benzoësäure. Von kaustischer Kalilauge wird es selbst im Sieden nicht angegriffen, aber mit festem Kalihydrat erhitzt, bekommt man Ammoniak und benzoësaures Kali.

Wie dieser Körper gebildet wird, und was er eigentlich ist, lässt sich jetzt nicht entscheiden. Mit 4 Atomen Wasser wäre es zweifachbenzoësaures Ammoniumoxyd. Laurent denkt sich die Elemente zu $2C_{14}H_{10}O_2 + N_2H_2$ zusammengepaart, also zu einer Verbindung von

Digitized by Google

Benzoyl mit dem hypothetischen Körper N_2H_2, den er Imid zu nennen vorschlägt. *Wr.*

Benzin, s. Benzol.

Benzoë (Gummi oder Resina Benzoës), ein Harz, welches auf Java, Borneo und Sumatra aus Styrax Benzoïn in liquider Form theils freiwillig, theils aus Einschnitten hervorquillt und an der Luft erhärtet. Es bildet gelbliche oder bräunliche, sehr spröde Massen, öfters mit eingeschlossenen Stückchen von Holz, Rinde u. dgl. Gewöhnlich enthält es gröfsere oder kleinere, fast weifse Massen von Harz eingeklebt; je mehr dies der Fall ist, um so besser ist die Benzoë, die dann B. amygdaloïdes heifst. Sie hat einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch und einen scharfen balsamischen Geschmack. Sie ist leicht schmelzbar und entwickelt dabei Dämpfe von Benzoësäure. Sie ist leicht löslich in Alkohol. Die Benzoë besteht, nach Unverdorben, aus drei verschiedenen Harzen, sie enthält aufserdem gegen 18 Procent Benzoësäure und eine kleine Menge flüchtigen Oels. Beim Schmelzen kann nicht die ganze Menge der Benzoësäure ausgetrieben werden, man erhält sie aber durch Auskochen mit kohlensaurem Alkali.

Die drei Harze werden auf folgende Weise getrennt: Die fein geriebene Benzoë wird wiederholt mit überschüssigem, kohlensaurem Natron ausgekocht, wodurch mit der Benzoësäure das eine Harz (Gammaharz) ausgezogen wird. Beide werden durch Salzsäure gefällt und von dem Harze die Säure durch siedendes Wasser getrennt. Was im Alkali unlöslich war, die Hauptmasse der Benzoë, wird gewaschen, getrocknet und mit Aether macerirt, wodurch sie in zwei Harze zerfällt, von denen das eine sich auflöst (Alphaharz), das andere ungelöst bleibt (Betaharz).

Das Alphaharz bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers zurück. Es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, unlöslich in Petroleum. Es fällt nicht eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol. In Kali ist es leicht löslich, in Ammoniak unlöslich. Das Betaharz wird zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und abgedampft. Es ist bräunlich, in flüchtigen Oelen unlöslich, in Kali löslich, woraus es aber durch einen Ueberschuss von Kali gefällt wird, was mit dem Alphaharz nicht geschieht. Das Gammaharz ist dunkelbraun, in Alkohol löslich, wenig löslich in Aether und flüchtigen Oelen. Es fällt die Auflösung des essigsauren Bleioxyds in Alkohol. Das Kaliresinat ist in Wasser und in wasserfreiem Alkohol löslich, das Kupferresinat in Wasser, Aether und Terpentinöl unlöslich.

Nach den Analysen von van der Vliet und Mulder haben diese Harze folgende Zusammensetzung:

		Atomgewicht.
Alphaharz	$C_{70}H_{84}O_{14}$	= 7274,589
Betaharz	$C_{40}H_{42}O_9$	= 4219,470
Gammaharz	$C_{30}H_{42}O_5$	= 3055,206.

Nach v. d. Vliet aber ist das Alphaharz kein einfaches Harz, sondern eine Verbindung von 1 At. Beta- mit 1 At. Gammaharz. Durch fortgesetztes Auskochen mit kohlensaurem Kali soll es gänzlich zerlegt werden in Gammaharz, was sich auflöst, und in Betaharz, was zurückbleibt. Berzelius vermuthet, dass auch dieses letztere noch eine Verbindung von zwei Harzen sein könne. *Wr.*

Benzoëäther (Benzoënaphta, benzoësaures Aethyl-

Digitized by Google

oxyd). Verbindung von Benzoësäure mit Aether. Von Scheele entdeckt. Formel: $= C_{18}H_{20}O_4 = (C_4H_{10}O + C_{14}H_{10}O_3)$.

Zusammensetzung:

1 At. Benzoësäure	= 1432,487	.	75,37
1 » Aether	= 468,146	.	24,63
1 At. AcO + $\overline{Bz}$	= 1900,633	.	100,00.

½ Vol. Benzoësäuredampf	=	3,9487
½ » Aetherdampf	=	1,2904
1 Vol. Benzoëätherdampf	=	5,2391.

oder:

18 At. Kohlenstoff	= 1375,830	.	72,37
20 » Wasserstoff	= 124,795	.	6,56
4 » Sauerstoff	= 400,000	.	21,07
1 At. Benzoëäther	= 1900,625	.	100,00.

Der Benzoëäther ist ein farbloses Liquidum von aromatischem Geruch, stechendem Geschmack, 1,0539 spec. Gewicht bei + 10°,5, und 209° Siedepunkt. Das spec. Gewicht seines Dampfes ist nach dem Versuche = 5,407. Er verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, mit Alkohol nach allen Verhältnissen mischbar, woraus er durch Wasser gefällt wird. Es löst Benzoësäure auf und gesteht dann unter + 21°. Mit den aufgelösten Alkalien verwandelt er sich in benzoësaures Salz und Alkohol.

Den Benzoëäther erhält man durch Destillation von Benzoësäure mit einem Gemische von Alkohol und concentrirter Chlorwasserstoffsäure; 4 Theile Alkohol von 0,83 spec. Gewicht, 2 Theile Benzoësäure und 1 Theil Salzsäure. Man destillirt etwa ⅔ ab, gieſst das Destillat zu dem Rückstande in der Retorte und destillirt noch einmal. Was übergeht, enthält nur wenig Aether, die Hauptmenge bleibt in der Retorte und wird durch Zumischen von Wasser völlig ausgeschieden und gewaschen. Zur Befreiung von Wasser und freier Säure bringt man ihn mit Pulver von Bleioxyd zum Sieden, bis ein hineingesenktes Thermometer auf 209° steigt.

Der Benzoëäther entsteht noch auf eine andere, sehr merkwürdige Weise, nämlich wenn Chlorbenzoyl mit Alkohol vermischt wird. Das Gemische erhitzt sich dabei bis zum Sieden und unter Ausstoſsung von Chlorwasserstoffsäuregas. Mischt man nachher Wasser hinzu, so scheidet sich der Benzoëäther ab (J. L. u. Wr.). 1 Atom Chlorbenzoyl zersetzt sich hierbei mit 1 Atom Alkohol; das Chlor des erstern bildet mit dem Wasserstoff des Hydratwassers im Alkohol Chlorwasserstoffsäure, und der Sauerstoff dieses Wassers tritt zum Benzoyl, damit Benzoësäure bildend, die sich mit dem Aether aus dem Alkohol vereinigt. *Wr.*

Benzoëblumen, *Flores Benzoës*, eine ältere, von den Aerzten noch jetzt gebräuchliche Benennung der sublimirten Benzoësäure.

Benzoësäure (Benzoëblumen, Benzoësalz, *Acidum benzoïcum, Acide benzoïque*). Schon zu Anfang des 17ten Jahrhunderts bekannt. Formel: $C_{14}H_{10}O_3$. Zeichen: $\overline{Bz}$.

Digitized by Google

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

14 At. Kohlenstoff	= 1070,090	.	74,70
10 » Wasserstoff	= 62,397	.	4,36
3 » Sauerstoff	= 300,000	.	20,94
1 At. Benzoësäure	= 1432,487	.	100,00.

Zusammensetzung der krystallisirten oder sublimirten Säure:

1 At. Benzoësäure	= 1432,487	.	92,72
1 » Wasser	= 112,479	.	7,28
1 At. $\dot{B}z_4$	= 1544,966	.	100,00.

Die Benzoësäure findet sich hauptsächlich in der Benzoë; ferner im Drachenblut, so wie in Anthoxanthum odoratum und Holcus odoratus (A. Vogel). Ihr angebliches Vorkommen in anderen Pflanzen und Pflanzensubstanzen bleibt zweifelhaft, da offenbar verschiedene stearoptenartige Körper früher mit Benzoësäure verwechselt worden sind; die vermeintliche Benzoësäure im Storax, Perubalsam, in der Zimmtcassie, im Zimmtöl, ist Zimmtsäure, und die im Harn der Pferde, Kühe u. s. w. ist Hippursäure. Die Benzoësäure kann hervorgebracht werden durch Oxydation des Bittermandelöls an der Luft, durch wechselseitige Zersetzung des Chlor-, Brom- und Cyan-Benzoyls mit Wasser, und durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zimmtöl und Zimmtsäure.

Um aus der Benzoë alle darin enthaltene Säure, ungefähr 18 Proc., zu erhalten, wendet man eine der folgenden Methoden an: 1) 4 Theile sehr fein geriebene Benzoë werden mit 1 Theile pulverisirtem Kalkhydrat innig vermischt, die Masse mit etwas Wasser zum Brei angerührt und dann nach und nach in etwa die sechsfache Menge siedenden Wassers eingetragen. Nachdem man sie, unter beständigem Umrühren, eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten hat, seiht man die Flüssigkeit durch Leinen davon ab, und bringt die zurückbleibende Masse mit einer neuen Menge Wassers zum Sieden, seiht wieder und wiederholt das Auskochen noch einmal. Auf diese Weise bildet sich benzoësaurer Kalk, der sich auflöst, und eine Verbindung von Kalk mit den Harzen der Benzoë, die fast ganz unlöslich ist. Die gesammte Flüssigkeit wird filtrirt, bis ungefähr zu ¼ eingedampft und mit Salzsäure in kleinem Ueberschusse versetzt, wodurch die Benzoësäure als eine weiſse Masse gefällt wird. Nach dem völligen Erkalten filtrirt man sie ab, wäscht sie ein oder zwei Mal mit kaltem Wasser, presst sie aus und löst sie in der kleinsten erforderlichen Menge siedenden Wassers auf. Hierbei bleibt Harz zurück, welches man abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Benzoësäure fast ganz aus (Scheele). — 2) Statt des Kalkes kann man zum Ausziehen der Säure auch kohlensaures Natron nehmen. Dann aber löst sich mehr Harz auf. Man kann es indessen wieder ausscheiden, wenn man zu der alkalischen Flüssigkeit nur eben so viel sehr verdünnte Schwefelsäure mischt, als zur Sättigung des überschüssigen kohlensauren Natrons erforderlich ist. Man filtrirt dann das gefällte Harz ab und fällt aus der concentrirten Lösung die Benzoësäure durch verdünnte Schwefelsäure. Auf 2 Theile Benzoë nimmt man 1 Theil krystallisirtes kohlensaures Natron, oder ½ Theil kohlensaures Kali. — 3) Die sicherste Art, alle Säure aus der Benzoë zu erhalten, besteht darin, dass man diese in Alkohol auflöst, und hierzu allmälig eine Auflösung von kohlensaurem Natron in 8 Thl. Wassers, mit Zusatz von noch 3 Thl. Alkohols, mischt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch ist. Alsdann destillirt man den Alkohol wieder ab,

Digitized by Google

filtrirt die gebildete Lösung von benzoësaurem Natron vom Harze ab, wäscht dieses mit heifsem Wasser aus und verfährt dann wie bei Nr. 2 (Stoltze). Die nach einer dieser Methoden erhaltene Säure ist noch nicht ganz rein. Durch Kochen ihrer Auflösung mit guter Thierkohle, kann sie gereinigt werden. Weniger zu empfehlen ist das Erhitzen mit Salpetersäure, wodurch leicht die Benzoësäure in die ganz ähnlich aussehende Nitrobenzinsäure verwandelt wird.

Auch durch blofse Sublimation aus der schmelzenden Benzoë kann Benzoësäure erhalten werden, und mit Recht sind Viele der Ansicht, dass die zu medicinischem Behufe bestimmte Säure stets auf diese alte Weise, wodurch man sie stark nach Benzoë riechend erhält, dargestellt werden müsse, wiewohl die Ausbeute ungefähr nur 4 Procent beträgt. Das beste Verfahren hierzu hat Mohr angegeben Die Benzoë, gröblich gestofsen, wird auf dem Boden eines sehr breiten, aber niedrigen gufseisernen Topfes ausgebreitet und über die Oeffnung des letztern ein Blatt lockeres Löschpapier gespannt, welches über den Rand mit Kleister festgeklebt wird. Auf dieses Papier stellt man einen Hut von dickem Packpapier, der genau über den Rand des Topfes schliefst und mit Schnur fest gebunden wird. Den Boden des Topfes, der am besten auf einer eisernen Platte steht, erhitzt man dann 3 bis 4 Stunden lang (bei 1 Pfund Benzoë) durch gelindes Kohlenfeuer. Man lässt nun vollkommen erkalten, kehrt den ganzen Apparat um und bindet die Schnur los. In dem Hute findet man die sublimirte Benzoësäure vollkommen weifs und stark und angenehm riechend. Indem ihr Dampf durch das Papier dringt, setzt er darin das übelriechende Oel ab. Besonders aber verhindert das Papier das Zurückfallen der Säure in die Harzmasse.

Die sublimirte Benzoësäure bildet farblose, stark glänzende, sehr dünne, lange Nadeln und Blättchen. Die reine Säure ist geruchlos und schmeckt schwach sauer und stechend; die unmittelbar aus dem Harz sublimirte hat von anhängendem flüchtigen Oel einen eigenen vanilleartigen Geruch. Sie schmilzt bei 120°,5 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie siedet bei 239° und lässt sich ohne Zersetzung destilliren. Das spec. Gewicht ihres Gases ist, nach dem Versuche, = 4,27, nach der Rechnung = 4,5688. Ihr Dampf reizt stark zum Husten, er brennt mit Flamme. Zur Auflösung bedarf sie ungefähr 200 Thl. kalten Wassers. In siedend heifsem ist sie viel löslicher, beim Erkalten gesteht die Lösung zu einem Gewebe von feinen Krystallnadeln. In Alkohol ist sie löslicher als in Wasser; auch ist sie löslich in Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure wird sie nicht zersetzt; mit der wasserfreien vereinigt sie sich zu Benzoëschwefelsäure. Von concentrirter heifser Salpetersäure wird sie in Nitrobenzinsäure verwandelt. Mit kaustischer Kalkerde destillirt, oder in Dampfform über glühendes Eisen geleitet, zerfällt sie in Kohlensäure und in Benzol. *Wr.*

Benzoësalpetersäure, Nitrobenzinsäure. Von Mulder entdeckt. Formel: $C_{14}H_8N_2O_7$ ($= N_2O_5 + C_{14}H_8O_2$).

Zusammensetzung der wasserfreien Säure (Mulder):

14 At.	Kohlenstoff . .	1070,090 .	53,58
8 »	Wasserstoff . .	49,918 .	2,50
2 »	Stickstoff . . .	177,040 .	8,87
7 »	Sauerstoff . . .	700,000 .	35,05
1 At.	$N_2O_5+C_{14}H_8O_2$ =	1997,048 .	100,00.

Digitized by Google

Die krystallisirte Säure ist $= C_{14}H_{10}N_2O_8$, d. h. sie enthält 1 Atom durch Basen abscheidbares Wasser.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von concentrirter heifser Salpetersäure auf Benzoësäure. Wiewohl sich hierbei rothe Dämpfe entwickeln, also eine gleichzeitige Zersetzung der Salpetersäure stattfindet, so scheint doch der eigentliche Vorgang darin zu bestehen, dass aus der Benzoësäure, aufser ihrem basischen Wasser, die Elemente von noch 1 Atom Wasser ausgeschieden werden, und ein Körper $= C_{14}H_8O_2$ entsteht, der mit 1 Atom Salpetersäure in Verbindung tritt. Dieses ist dann derselbe Körper, der mit 2 Aequivalenten Schwefelsäure die Benzoëschwefelsäure bildet. Nach Mulder's Ansicht dagegen, enthält diese Säure nicht Salpetersäure, sondern salpetrige Säure und ist $= N_2O_3 + C_{14}H_8O_4$. — Sie entsteht übrigens bei Behandlung noch anderer Substanzen mit Salpetersäure, z. B. aus Zimmtsäure und Zimmtöl, indem diese dabei zuvor in Benzoësäure verwandelt werden.

Man erhält diese Säure, indem man Benzoësäure mehre Stunden lang mit überschüssiger Salpetersäure kocht, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer festen krystallinischen Masse. Man zieht die überschüssige Salpetersäure durch kaltes Wasser aus, presst die Masse und löst sie in siedendem Wasser; beim Erkalten krystallisirt die Nitrobenzinsäure heraus. Durch Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Sie bildet eine aus feinen Krystallblättchen bestehende, weifse Masse, höchst ähnlich der Benzoësäure. Sie ist leicht löslich in siedendem Wasser und schmilzt in einer zur Auflösung unzureichenden Menge zu einem schweren Oele, wie die Benzoësäure. 10 Thl. Wasser von 100°, lösen 1 Thl. Säure auf; dagegen braucht 1 Thl. Säure 400 Thl. Wasser von + 10°. In Aether und Alkohol ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt bei 127° und fängt schon bei 110° an sich zu sublimiren. Sie ist ohne Veränderung sublimirbar; ihre Dämpfe reizen zum Husten. Im Sieden erhalten, schwärzt und zersetzt sie sich. Chlorgas ist ohne Wirkung darauf; eben so Salpetersäure und Salzsäure, in denen sie unverändert löslich ist. Von kalter Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung aufgelöst; beim Erhitzen sublimirt sich etwas Säure unzersetzt, und die Schwefelsäure färbt sich schön roth. Sie ist eine starke Säure; ihre Salze sind meist in Wasser und in Alkohol löslich, krystallisirbar, verpuffen beim Erhitzen und liefern in mäfsiger Wärme, unter Schwärzung, Nitrobenzid.

Benzoësalpetersaures Ammoniak, saures, $2(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + N_2H_6$ aq., wird durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und Abdampfen erhalten. Weifse Nadeln, sublimirbar.

Benzoësalpetersaurer Baryt $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + BaO + 4$ aq. Setzt sich aus der heifsen Auflösung in schönen glänzenden Nadeln ab, verliert bei 100° alles Wasser = 13,22 Procent. Verpufft beim Erhitzen.

Benzoësalpetersaures Bleioxyd, $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + PbO$, erhält man durch Vermischen einer siedend heifs gesättigten Lösung von Benzoësalpetersäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd, bis der anfänglich wieder verschwindende Niederschlag bleibend zu werden anfängt; in der erkaltenden Flüssigkeit bilden sich dann Rosetten, die sich rasch vermehren und sie zuletzt als eine weifse Masse ganz anfüllen, die man auspresst. Beim Auswaschen wird dieses Salz zersetzt und giebt ein Gemenge von basischen Salzen, das auch durch wechselseitige Zer-

Digitized by Google

setzung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit benzoësalpetersaurem Kali entsteht.

Benzoësalpetersaures Eisenoxyd, $3(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + Fe_2O_3$. Wird erhalten durch Fällung von Eisenchlorid mit einer heifsen Auflösung von Benzoësalpetersäure. Fleischfarbenes Pulver, in Wasser unlöslich, enthält kein Wasser. Eisenoxyd wird von der Säure nicht aufgelöst.

Benzoësalpetersaures Kali. Kleine nadelförmige Krystalle oder gleichförmige Masse von seifenartigem Ansehn. Schmilzt unter Funkensprühen, indem es sich in schwarze, sehr lange, wurmförmige Verzweigungen ausbreitet.

Benzoësalpetersaurer Kalk, $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + CaO + 2$ aq. Kleine, nadelförmige Krystalle, leicht löslich. Verliert bei 190° alles Wasser = 8,73 Procent.

Benzoësalpetersaures Kupferoxyd, $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + CuO$, aq. Blaues Pulver; fällt nieder beim Eintropfen von aufgelöstem essigsaurem Kupferoxyd in eine Auflösung von Nitrobenzinsäure. Verliert bei 130° 4,68 Procent Wasser.

Benzoësalpetersaures Manganoxydul; $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + MnO + 4$ aq. Farblose, in Wasser lösliche Krystalle. Verliert bei 70° die eine Hälfte, bei 130° die andere Hälfte des Wassers, zusammen = 15,55 Procent.

Benzoësalpetersaures Natron ist zerfliefslich, krystallisirt nur schwierig.

Benzoësalpetersaurer Strontian, $2(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + SrO + 5$ aq. Bildet büschelförmig vereinigte Krystalle; verliert von 80° an verschiedene Bruchtheile, bei 139° den ganzen Wassergehalt.

Benzoësalpetersaures Silberoxyd, $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + AgO$. Krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen aus den heifs vermischten Lösungen von benzoësalpetersaurem Ammoniak und salpetersaurem Silber. Kalt gefällt ist es ein flockiger Niederschlag. Es ist im Wasser ziemlich löslich, an der Luft unveränderlich, enthält kein Wasser. Bei 250° zersetzt es sich mit Explosion. In einem Destillationsapparate vorsichtig erhitzt, schmilzt es und liefert viel Nitrobenzid.

Benzoësalpetersaures Zinkoxyd, $(N_2O_5 + C_{14}H_8O_2) + ZnO + 5$ aq. Das Ammoniaksalz bildet mit schwefelsaurem Zinkoxyd einen gallertartigen Niederschlag, der ein basisches Salz ist. Aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzt sich das neutrale Salz beim Abdampfen in blättrigen Krystallen ab. Es verliert schon bei 53° das Wasser = 18,34 Procent. *Wr.*

Benzoësaure Salze. Die meisten sind in Wasser und Alkohol löslich. Andere Säuren scheiden daraus die Benzoësäure, die zu den schwächsten Säuren gehört, leicht ab; die Flüssigkeit wird dadurch milchig, klärt sich aber beim Erhitzen und setzt beim Erkalten die Säure krystallisirt ab. Die benzoësauren Salze mit starken Basen liefern bei der trockenen Destillation sublimirte Benzoësäure, Benzon, Benzol und Naphtalin. Die meisten enthalten Krystallwasser, dessen Proportionen noch wenig untersucht sind.

Digitized by Google

Zusammensetzung einiger benzoësauren Salze:

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.	Wasser
$\bar{B}zN_2H_8O$	1759,48	81,42	18,58	—
$\bar{B}zAm+aq.$	1759,48	81,42	11,96	6,32
$\bar{B}zAgO$	2884,13	49,67	50,33	—
$\bar{B}zBaO$	2389,40	59,95	40,05	—
$\bar{B}zCaO$	1788,54	80,09	19,91	—
$\bar{B}zCuO$	1928,22	74,29	25,71	—
$\bar{B}zFeO$	1871,73	76,53	23,47	—
$\bar{B}zHgO$	4064,17	35,25	64,75	—
$\bar{B}zHg_2O$	2798,35	51,19	48,81	—
$BzKO$	2022,44	70,83	29,17	—
$BzMgO$	1690,88	84,72	15,28	—
$BzMnO$	1878,41	76,26	23,74	—
$\bar{B}zNaO$	1823,42	78,56	21,44	—
$\bar{B}zPbO$	2827,02	50,67	49,33	—
$BzPbO+aq.$	2939,50	48,73	47,44	3,83.

Benzoësaures Ammoniak, $\bar{B}zN_2H_8O$. $\bar{B}zAm. + aq.$ Durch Auflösen der Säure in warmem concentrirtem Ammoniak, bei dessen Erkalten es krystallisirt; ist in Wasser sehr leicht löslich, wird an der Luft feucht, und verwandelt sich, unter Ammoniak-Verlust, in saures Salz. Dieses erhält man in grofsen, regelmäfsigen Krystallen beim Abdampfen oder freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes. Es ist schwerer löslich als das neutrale.

Benzoësaurer Baryt, $\bar{B}zBaO$. Krystallisirt in zarten, luftbeständigen Prismen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich.

Benzoësaure Beryllerde, $\bar{B}z_3G_2O_3$ ist ein unlöslicher Niederschlag.

Benzoësaures Bleioxyd, $\bar{B}zPbO + aq.$ Zu erhalten durch wechselseitige Zersetzung. Weifses, krystallinisches, im Wasser unlösliches Pulver, bei 100° schmelzbar, wobei es 3,83 Procent oder 1 Atom Wasser verliert; in kochender schwacher Essigsäure löslich, woraus es in glänzenden Schuppen krystallisirt. Das basische Salz, $Bz\,3\,PbO$, ein unlösliches, weifses Pulver, entsteht durch wechselseitige Zersetzung mit basischem, essigsaurem Bleioxyd.

Benzoësaures Ceroxydul, $\bar{B}zCeO$, durch wechselseitige Zersetzung; bildet einen käsigen Niederschlag, der sich anfangs wieder auflöst. Das lanthanfreie Salz ist nicht untersucht.

Benzoësaures Eisenoxydul, $\bar{B}zFeO$, krystallisirt in verwitternden Prismen, leicht löslich.

Benzoësaures Eisenoxyd, $\bar{B}z_3Fe_2O_3$, krystallisirt aus der Auflösung des Oxyds in der Säure in gelben Prismen. Wird zu Eisenchloridlösung so viel Alkali gemischt, dass sie gelb wird, so fällt neutrales benzoësaures Alkali ein basisches Salz, in Gestalt einer röthlich weifsen, sehr voluminösen Masse. Von reinem Wasser wird es, besonders in der Siedhitze, in ein lösliches saures und in ein braunrothes basicheres Salz zerlegt. Das zweite basische Salz entsteht, wenn man Eisenchlorid mit so viel Ammoniak versetzt, dass es dunkelroth wird, und dann durch benzoësaures Alkali fällt. Es wird nicht durch Auswaschen zersetzt. Es enthält 25 Procent Eisenoxyd.

Benzoësaures Kali, $\bar{B}zKO$. Krystallisirt schwierig in feinen,

Digitized by Google

federartigen Nadeln. Verliert in der Wärme 1 Atom Wasser, ist auch in Alkohol löslich. Das saure Salz ist schwerer löslich.

Benzoësaurer Kalk, $BzCaO$. Krystallisirt in federförmig vereinigten Nadeln, verwittert, in 20 Thl. kalten Wassers löslich.

Benzoësaures Kupferoxyd, $\bar{B}zCuO$. Ist schwer löslich und fällt durch doppelte Zersetzung als eine bläuliche Masse nieder, die beim Trocknen grün wird und dann wasserfrei ist. Aus warmer verdünnter Essigsäure krystallisirt es in grünen Prismen.

Benzoësaures Lithion, $\bar{B}zLO$. Das reine Salz ist unbekannt.

Benzoësaures Manganoxydul, $BzMnO$, krystallisirt in durchsichtigen, luftbeständigen Prismen, in 20 Theilen kalten Wassers löslich.

Benzoësaure Magnesia, $\bar{B}zMgO$, krystallisirt federförmig, ist leicht löslich, verwitternd.

Benzoësaures Natron, $\bar{B}zNaO$, krystallisirt in verwitternden Prismen.

Benzoësaures Nickel-, Kobalt- und Zinkoxyd, sind löslich und krystallisirbar.

Benzoësaure Zirkon-, Thor- und Yttererde sind unlösliche Niederschläge. Das Thonerdesalz ist löslich, krystallinisch.

Die Salze der Benzoësäure mit Quecksilberoxydul, Wismuthoxyd, Zinnoxyd und Zinnoxydul, sind weifse, in Wasser unlösliche Niederschläge. Das Quecksilberoxydsalz ist in Wasser schwer löslich.

Benzoësaures Silberoxyd, $BzAgO$. Durch wechselseitige Zersetzung von benzoësaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd. Dicker, weifser Niederschlag, in siedendem Wasser vollständig löslich, woraus es sich beim Erkalten in langen, glänzenden Krystallblättchen abscheidet. Enthält kein Wasser, hinterlässt nach dem Verbrennen sehr weifses Silber. *Wr.*

Benzoëschwefelsäure. Benzoëunterschwefelsäure. Von Mitscherlich entdeckt; nach Fehling Benzoëunterschwefelsäure. Formel: $2SO_3 + C_{14}H_8O_2$ oder $S_2O_5 + C_{14}H_8O_3$.

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

14 At.	Kohlenstoff	1070,090 —	46,078
8 »	Wasserstoff	49,918 —	2,149
2 »	Sauerstoff	200,000 —	8,612
2 »	Schwefelsäure	1002,330 —	43,161
1 At.	$2SO_3 + C_{14}H_8O_2$	2322,338 —	100,000

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoësäure, wobei, aufser dem basischen Wasser der Benzoësäure, die Elemente von noch 1 Atom Wasser ausgeschieden werden. Wie die Formeln zeigen, kann man sie betrachten, entweder als eine Verbindung von 1 Atom Unterschwefelsäure mit einem organischen Körper, der Benzoësäure minus 1 Aequivalent Wasserstoff ist, oder als eine Verbindung von 2 Atom Schwefelsäure mit einem organischen Körper der Benzoësäure minus 1 Aequivalent Wasser ist. Für die erstere Ansicht spricht der Umstand, dass ihre Salze, bis zur Zerstörung der Säure mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali geben; für die andere Ansicht die Existenz

Digitized by Google

der Benzoësalpetersäure, so wie der Umstand, dass sich mit 1 Atom der Säure stets 2 Atome Basis verbinden. In den sauren Salzen ist dieses eine Atom Basis Wasser. Die krystallisirte Säure selbst enthält 2 Atome Wasser.

Man erhält sie, indem man zu wasserfreier Schwefelsäure nach und nach ungefähr die doppelte Menge Benzoësäure mischt, die sich unter Erhitzung auflöst. Nach dem Erkalten löst man die dicke Masse in Wasser auf, wobei sich die überschüssig zugesetzte Benzoësäure abscheidet. Die Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Baryt gesättigt; der neutrale benzoëschwefelsaure Baryt löst sich auf, das zugleich entstandene schwefelsaure Salz wird abfiltrirt. Die Auflösung wird durch Abdampfen concentrirt und noch warm mit so viel Salzsäure vermischt, dass die Hälfte der aufgelösten Baryterde gesättigt wird. Beim Erkalten setzt sich dann saurer benzoëschwefelsaurer Baryt in Krystallen ab, der durch Umkrystallisiren leicht zu reinigen ist. Aus seiner Lösung wird die Baryterde durch vorsichtig zugemischte Schwefelsäure genau ausgefällt. Die abfiltrirte Lösung von Benzoëschwefelsäure wird durch Abdampfen so weit concentrirt, dass sie zuletzt, ohne zu sieden, eine Temperatur von 150° annimmt. Beim Erkalten erstarrt sie dann zu einer krystallinischen Masse, die in feuchter Luft wieder liquid wird, in trockener aber zu einer festen krystallinischen Masse eintrocknet. Ihre Auflösung fällt aus Chlorbarium saures Barytsalz. Sie wird nicht durch Kochen mit Salpetersäure zersetzt.

Benzoëschwefelsaurer Baryt, $2\,SO_3 + C_{14}\,H_8\,O_2 + 2\,BaO$. Dieses neutrale Salz wird durch Kochen des sauren Salzes mit kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Es verträgt eine ungewöhnlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden, bei 100° verliert es alles Krystallwasser. Das saure Salz, $2\,SO_3 + C_{14}\,H_8\,O_2 + BaO, aq.$, krystallisirt sehr leicht in wohlausgebildeten Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems. Zur Auflösung braucht es 20 Theile Wasser. Es enthält 3 Atome oder 9,33 Procent Krystallwasser, die es bei 200° verliert; das basische Wasseratom ist nicht durch Wärme abscheidbar.

Benzoëschwefelsaures Bleioxyd, neutrales, ist in heifsem Wasser so viel löslicher als in kaltem, dass die heifs gesättigte Lösung beim Erkalten fast ganz fest wird. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten feinen Nadeln. Bei 220° verliert es 8 Procent oder 4 Atome Wasser.

Benzoëschwefelsaures Kali. Sowohl das neutrale, als das saure ist gut krystallisirbar. Das neutrale zerfliefst, das saure verwittert an der Luft.

Benzoëschwefelsaures Silberoxyd, neutrales, ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt im leeren Raume in kleinen gelblichen Prismen, die 4,195 Procent oder 2 Atome Wasser enthalten.

Nach Mitscherlich werden die sauren Salze von Natron, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Zinkoxyd und Magnesia in regelmäfsigen Krystallen erhalten. *Wr.*

Benzoïn, Bittermandelölcampher. Zuerst von Stange beschrieben; seine Bildung aus Bittermandelöl zuerst von Robiquet und Boutron-Charlard beobachtet. Entsteht aus blausäurehaltigem Bit-

Digitized by Google

termandelöl in Berührung mit Alkalien, nicht aus reinem Benzoylwasserstoff. Wie die Blausäure hierbei wirkt, ist bis jetzt nicht erklärbar.

Formel: $C_{14} H_{12} O_2$. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie der Benzoylwasserstoff (J. L. u. Wr.).

Man erhält es gewöhnlich zufällig bei der Destillation des rohen Bittermandelöls mit Kalk und Eisenchlorür, wobei es in dem Rückstande in der Retorte bleibt, zuweilen gemengt mit Benzil. Man zieht Eisen und Kalk mit Salzsäure aus und reinigt das zurückbleibende Benzoïn durch Auflösen in Alkohol und Behandlung mit Thierkohle. — Oder man löst rohes Bittermandelöl in Kalk- oder Barytwasser auf und stellt die verschlossene Auflösung mehrere Stunden lang in siedendes Wasser, wobei sich das Benzoïn in feinen, zu Flocken vereinigten Krystallnadeln abscheidet. Die beste Darstellungsmethode ist von Zinin entdeckt worden. Man löst blausäurehaltiges Bittermandelöl in einem gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von Kalihydrat in Alkohol auf; nach wenigen Minuten gesteht das Ganze zu einer festen, gelben, krystallinischen Masse von Benzoïn. Man presst sie aus und reinigt das Benzoïn durch Umkrystallisiren in Alkohol. Seine Menge beträgt fast eben so viel wie das angewandte Oel. Indessen liefert nicht jedes Oel gleich viel und gleich reines Benzoïn, was von seiner Frische und seinem Blausäuregehalte abhängt. Am besten ist es, ein solches, weniger Benzoïn lieferndes Oel in reinen Benzoylwasserstoff zu verwandeln und diesen in einer schwachen Lösung von Cyankalium aufzulösen

Das Benzoïn bildet klare, stark glänzende, geruch- und geschmacklose Prismen; es schmilzt bei 120° und erstarrt wieder grofsstrahlig krystallinisch. In höherer Temperatur destillirt es unverändert über; es ist leicht entzündlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in siedendem löst es sich in geringer Menge auf und scheidet sich beim Erkalten wieder in feinen Krystallnadeln ab. Von heifsem Alkohol wird es leichter gelöst als von kaltem. In Schwefelsäure löst es sich mit veilchenblauer Farbe, die bald in eine braune, und beim Erwärmen in eine tief grüne übergeht, worauf Schwärzung und Zerstörung eintritt. In kaustischer Kalilauge ist es unlöslich; mit Kalihydrat geschmolzen, verwandelt es sich, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in benzoësaures Kali. Von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol wird es mit violettblauer Farbe gelöst; beim Erhitzen geht es dabei in Benzilsäure über. In Dampfform durch ein glühendes Glasrohr getrieben, verwandelt es sich in Benzoylwasserstoff. Mit Brom erhitzt es sich bis zum Sieden, unter Zersetzung und Entwickelung von Bromwasserstoff. In Chlorgas geschmolzen, verliert es Wasserstoff und verwandelt sich in Benzil, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure.

Vermischt man Bittermandelöl mit ungefähr ¼ seines Volums fast wasserfreier Blausäure, und gieſst das Gemenge zu einem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, verdünnt mit 6 Theilen Alkohol, und erwärmt gelinde, so bildet sich nach einiger Zeit ein käseähnlicher, weifser, flockiger Körper, der auch zuweilen zufällig bei der Bereitung des Benzoïns entsteht. Man gieſst die Flüssigkeit davon ab, kocht ihn mit Wasser ab und reinigt ihn durch Auflösen in Alkohol. Er bildet eine leichte, zusammenhängende, flockige, abfärbende Masse von weifser oder schwach ins Grüne spielender Farbe, ist in Wasser und Kalilauge unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich. Von

Digitized by Google

Schwefelsäure wird er mit schön smaragdgrüner Farbe, die bald in Roth übergeht, aufgelöst; von Salpetersäure wird er zerstört. Er ist schmelzbar unter Zersetzung. Nach der Analyse von Zinin, der diesen Körper entdeckt hat, ist er nach der Formel C_{46} H_{36} N_4 O_4 zusammengesetzt. Er entsteht aus der Vereinigung von 3 Aeq. Benzoylwasserstoff mit 2 Aeq. Cyanwasserstoff, unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser. (*Annal. der Chem. und Pharm. Bd.* 34 *p.* 188.) *Wr.*

Benzoïnamid, von Laurent entdeckt. Formel: C_{21} H_{18} N_2 (Berzelius).

Zusammensetzung (Laurent):

Kohlenstoff	85,00
Wasserstoff	6,16
Stickstoff	8,90

Entsteht, wenn Benzoïn einige Monate lang mit kaustischem Ammoniak in Berührung gelassen wird. Mit Alkohol zieht man dann einen Rest von noch unverändertem Benzoïn aus und löst das Benzoïnamid in siedendem Aether auf, aus dem es sich beim Erkalten wieder abscheidet. Weifses Pulver, welches, unter dem Mikroskop betrachtet, aus äufserst feinen Krystallnadeln besteht. Geruch- und geschmacklos, schmelzbar, zu einer faserigen Masse erstarrend, unverändert destillirbar. In Wasser unlöslich. Es ist isomerisch mit Benzhydramid und mit Hydrobenzamid. (*Annal. de Ch. et de Ph.* 66. *p.* 180.) *Wr.*

Benzol, Benzin. *Tricarburet of hydrogen.* Triyl. Von Faraday zuerst im Oel vom comprimirten Oelgas, von Mitscherlich später bei der Destillation von Benzoësäure mit Kalk entdeckt.

Formel: CH. Wahrscheinliches Atomgewicht: C_{12} H_{12}.

Zusammensetzung (Faraday und Mitscherlich):

1 At. Kohlenstoff	= 76,435	. 92,46
1 » Wasserstoff	= 6,239	. 7,54
CH	= 82,674	. 100,00.

In Gasform besteht es aus:

3 Vol. Kohlengas	= 2,5314
3 Vol. Wasserstoffgas	= 0,2064
1 Vol. Benzolgas	= 2,7378.

Das Benzol ist wahrscheinlich ein häufig vorkommendes Product von der Zersetzung organischer Körper in hoher Temperatur, besonders findet man es unter den Producten von der bei schwacher Glühhitze bewirkten Zersetzung fetter Oele. Zum Behufe der Gaserleuchtung wurde in England auf diese Weise Leuchtgas bereitet, und dasselbe, für die Anwendung in tragbaren Gaserleuchtungsapparaten, mit einem Drucke von 30 Atmosphären zusammengepresst. Hierbei schied sich daraus ein aus mehren flüchtigen Körpern gemischtes, brennbares Liquidum ab, aus welchem Faraday das Benzol auf folgende Weise darstellte: Das rohe Oel wurde im Wasserbade destillirt, bis sich der Siedepunkt auf 80° – 86° erhöht hatte. Das bei dieser Temperatur übergehende Destillat wurde für sich aufgefangen und bis zu — 18° abgekühlt, wobei es zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Nachdem aus dieser mit einem abgekühlten Stempel der gröfste Theil von nicht erstarrtem Liquidum ausgedrückt

Digitized by Google

war, wurde die Masse in zusammengelegtem, abgekühltem Löschpapier zwischen abgekühlten Platten so stark wie möglich ausgepresst. Ueber 0° wurde sie wieder liquid, sie war das Benzol, das zur vollständigeren Reinigung noch einmal demselben Verfahren unterworfen wurde.

Mitscherlich erhielt das Benzol durch Destillation eines sehr innigen Gemenges von 1 Th. Benzoësäure mit 3 Th. Kalkhydrat, wobei dieselbe, mit ihrem basischen Wasser, gerade auf getheilt wird in 2 At. Kohlensäure, die bei der Kalkerde bleiben, und in Benzol oder 12 CH, welches überdestillirt; denn $C_{14}H_{12}O_4 = 2CO_2 + 12CH$. Es schwimmt auf dem mit übergegangenen Wasser, man nimmt es ab, schüttelt es mit etwas Kalilauge und destillirt es noch einmal.

Das Benzol ist eine klare, farblose Flüssigkeit, von eigenem, angenehm ätherischen Geruch, von 0,85 spec. Gewicht und 86° Siedepunkt, leicht entzündlich, mit leuchtender Flamme brennbar. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, die bei 7° wieder liquid wird. In Wasser ist es so gut wie unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich. Von Kalium, den concentrirten Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Mit wasserfreier Schwefelsäure dagegen vereinigt es sich und bildet damit Sulfobenzid und Benzidunterschwefelsäure, und von rother rauchender Salpetersäure wird es unter heftiger Einwirkung aufgelöst und erzeugt damit Nitrobenzid. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes absorbirt es Chlorgas und bildet damit das krystallisirbare Chlorbenzol. Eben so verhält es sich zu Brom.

Zufolge der Zersetzungsweise der Benzoësäure mit Kalk, und des Verhaltens des Benzols zu anderen Körpern, betrachtete Mitscherlich die wasserhaltige Benzoësäure als eine Verbindung von Benzol mit 2 At. Kohlensäure $= C_{12}H_{12} + 2CO_2$, während er in den wasserfreien benzoësauren Salzen eine aus Oxalsäure und Benzid bestehende Säure $= C_{12}H_{10} + C_2O_3$, annahm, dadurch entstanden, dass von der Kohlensäure 1 At. Sauerstoff, und von dem Benzol 1 Aequival. Wasserstoff als Wasser weggegangen ist. Hiernach wären diese Säuren, die er Benzinkohlensäure und Benzidoxalsäure nennt, analog der Benzidunterschwefelsäure $= C_{12}H_{10} + S_2O_5$, das Benzon wäre Kohlenoxyd-Benzid $= C_{12}H_{10} + CO$, das Bittermandelöl Kohlenoxyd-Benzol $= C_{12}H_{12} + 2CO$, das Sulfobenzid schwefligsaures Benzid $= C_{12}H_{10} + SO_2$, und in dieselbe Reihe gehörten ferner das Nitrobenzid $= C_{12}H_{10} + N_2O_4$, das Stickstoffbenzid $= C_{12}H_{10} + N_2$, das Chlorbenzid $= C_{12}H_{10} + Cl_{12}$, u. s. w. *Wr.*

Benzon, Carbobenzid. — Von Peligot entdeckt. Formel: $C_{13}H_{10}O$ (Peligot).

Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
13 At. Kohlenstoff	993,655	86,5	87,1
10 » Wasserstoff	62,397	5,4	5,6
1 » Sauerstoff	100,000	8,1	7,3
1 At. Benzon	1156,062	100,0	100,0.

Entsteht durch Destillation von neutralem benzoësaurem Kalk. Mitscherlich betrachtet es als eine Verbindung von 1 At. Benzid mit 1 At. Kohlenoxyd $= C_{12}H_{10} + CO$. Seine Bildung würde darauf beruhen, dass von 1 At. Benzoësäure die Elemente von 1 At. Kohlensäure abgehen, welche mit der Kalkerde verbunden bleibt. Indessen entstehen

Digitized by Google

bei der Destillation des benzoësauren Salzes noch andere Producte; es wird Kohle abgeschieden und das als braunes Oel überdestillirte Benzon enthält Benzol und Naphtalin. Das Benzol kann davon abdestillirt werden, bis sich der Siedepunkt auf 250° erhöht hat. Nach gewechselter Vorlage lässt man dann das Benzon überdestilliren, welches man längere Zeit bis zu — 20° abkühlt, wobei sich das Naphtalin absetzt.

Das Benzon ist ein farbloses, dickes, ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser, riecht eigenthümlich, nicht angenehm, wird von Schwefelsäure, nicht von Salpetersäure zersetzt, absorbirt Chlor, unter Bildung von Chlorwasserstoff und einem krystallinischen Körper, vereinigt sich nicht mit Kali. *Wr.*

Benzoyl, von ὑλη, Stoff, und Benzoë, ein hypothetisches Radical, von J. L. und Wr. in einer Reihe von Verbindungen angenommen, die aus dem flüchtigen Oele der bittern Mandeln entspringen oder damit im Zusammenhange stehen. Im isolirten Zustande ist es nicht bekannt.

Formel: $C_{14} H_{10} O_2$.

Die Veranlassung zur Annahme dieses Radicals gab das merkwürdige Verhalten des Bittermandelöls zum Sauerstoff und zum Chlor. Diese nehmen aus seiner Zusammensetzung 2 Atome Wasserstoff heraus, die Wasser oder Chlorwasserstoff bilden, und an deren Stelle aequivalente Mengen von Chlor oder Sauerstoff treten. Das Chlor in der Chlorverbindung konnte wiederum gegen andere Elemente, Brom, Jod, Cyan, Schwefel, ausgetauscht werden, und es entstand so eine Reihe von Körpern, in denen sich die Verbindung $C_{14} H_{10} O_2$, d. h. das Benzoyl, stets unverändert wieder fand. Nach dieser Ansicht musste die Zusammensetzung dieser Verbindungen auf folgende Weise ausgedrückt werden:

Benzoyl	$C_{14} H_{10} O_2$
Benzoylwasserstoff .	$C_{14} H_{10} O_2 + H_2 =$ Bittermandelöl.
Benzoylsäure	$C_{14} H_{10} O_2 + O =$ Benzoësäure.
Benzoylchlorid	$C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$
Benzoylbromid	$C_{14} H_{10} O_2 + Br_2$
Benzoylcyanid	$C_{14} H_{10} O_2 + C_2 N_2$
Benzoylamid	$C_{14} H_{10} O_2 + N_2 H_4 =$ Benzamid.

(*Poggend. Annal. Bd.* 26 *p.* 325 *u.* 465.)

Als Benzoyl-Verbindungen zusammengesetzterer Art können noch betrachtet werden: das Amygdalin, die Mandelsäure, der benzoësaure Benzoylwasserstoff, die Hippursäure.

Nach der Ansicht von Berzelius, der jetzt die Annahme von sauerstoffhaltigen Radikalen für unstatthaft hält, ist das eigentliche Radical der Benzoësäure, oder das Benzoyl in seinem Sinn, $= C_{14} H_{10}$, und die Zusammensetzung der obigen Körper folgende:

Benzoyl	$C_{14} H_{10}$
Benzoylsäure . .	$C_{14} H_{10} + 3O$
Benzoylchlorid .	$C_{14} H_{10} Cl_6 + 2 (C_{14} H_{10} O_3)$
Benzoylbromid .	$C_{14} H_{10} Br_6 + 2 (C_{14} H_{10} O_3)$
Benzoylcyanid .	$C_{14} H_{10} Cy_6 + 2 (C_{14} H_{10} O_3)$.

Das heifst, Chlor-, Brom- und Cyan-Benzoyl sind analog zusammengesetzt dem liquiden Chromchlorid $=$ Cr Cl_6 + 2 Cr O_3, sie sind Verbindungen von Benzoësäure mit der ihr proportional zusammenge-

Digitized by Google

setzten Chlor-, Brom-, Cyan-Verbindung desselben Radikals. Das Bittermandelöl dagegen und das Benzamid gehören gar nicht mehr in die Reihe, sie sind Oxyde von anderen Radikalen, ersteres = $C_{14} H_{12} + 2O$, letzteres = $C_{14} H_{16} N_2 + 2O$. *Wr.*

Benzoylazotid, Nitrobenzoyl, von Laurent entdeckt. Formel: $C_{14} H_{10} N_2$.

Zusammensetzung (Laurent)

		Berechnet.	Gefunden.
14 At.	Kohlenstoff . .	1070,09	81,72	82,03
10 „	Wasserstoff .	62,39	4,70	4,88
2 „	Stickstoff . . .	177,04	13,58	13,09
		1309,52	100,00	100,00

Entsteht durch Einwirkung von kaustischem Ammoniak auf blausäurehaltiges Bittermandelöl. Der in kochendem Aether unlösliche Rückstand von der Darstellung des Azobenzoyls ist Benzoylazotid (siehe Azobenzoyl). Weifses, geschmack- und geruchloses Pulver, ohne Zeichen von Krystallisation; schmelzbar, erstarrt gummiähnlich, wird in höherer Temperatur zersetzt. In Wasser unlöslich, in 400 Theilen siedenden Alkohol löslich, woraus es sich in mikroskopischen Krystallen abscheidet. Wird durch Alkalien in einen anderen krystallinischen Körper verwandelt (*Annal. de Ch. et de Phys.* 66 *p.* 180). *Wr.*

Benzoylbromid, Brombenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt. Formel = $C_{14} H_{10} O_2 + Br_2$.

Es entsteht unmittelbar durch Vermischen des Benzoylwasserstoffs (Bittermandelöls) mit Brom. Das Gemisch erwärmt sich von selbst und stöfst dicke Dämpfe von Bromwasserstoffsäure aus. Durch ferneres Erhitzen treibt man diese, sowie das überschüssige Brom, gänzlich aus.

Das Benzoylbromid ist eine weiche, bei gewöhnlicher Temperatur fast halbflüssige, grofsblättrig krystallinische Masse von bräunlicher Farbe, schmilzt schon bei sehr gelinder Wärme zu einem braungelben Liquidum, hat einen dem Benzoylchlorid ähnlichen, jedoch viel schwächeren, dabei etwas aromatischen Geruch, raucht schwach an der Luft, ist brennbar und verbrennt mit leuchtender rufsender Flamme — Mit Wasser zersetzt es sich nur sehr langsam; unter Wasser erwärmt, bildet es darin ein bräunliches Oel, das sich erst nach langem Kochen in Bromwasserstoffsäure und Benzoësäure zersetzt. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich ohne sich damit zu zersetzen. *Wr.*

Benzoylchlorid, Chlorbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt. Formel: $C_{14} H_{10} O_2 + Cl_2$. Nach Berzelius = $C_{14} H_{10} Cl_6 + 2 (C_{14} H_{10} O_3)$.

Zusammensetzung (J. L. u. Wr.):

14 At.	Kohlenstoff . . .	1070,18	60,02
10 „	Wasserstoff . .	62,39	3,51
2 „	Sauerstoff	200,00	11,55
2 „	Chlor	442,65	24,92
1 At.	Benzoylchlorid =	1775,22	100,00

Man erhält es, wenn man durch reines und getrocknetes Bittermandelöl vollkommen trockenes Chlorgas leitet. Das Gas wird unter starker Erhitzung absorbirt und es geht Chlorwasserstoffsäuregas weg. Aus 1 At.

Digitized by Google

Benzoylwasserstoff, $= C_{14} H_{10} O_2 + H_2$, wird durch das Chlor 1 Aeq. Wasserstoff weggenommen, an dessen Stelle 1 Aeq. Chlor tritt. Wenn die Einwirkung nachgelassen und das Liquidum sich durch Aufnahme von überschüssigem Chlor gelb gefärbt hat, erhitzt man es, während noch Chlorgas hindurchgeht, bis zum Sieden. Sobald keine weitere Bildung von Salzsäure bemerkbar ist, hat man das Benzoylchlorid rein. War das Chlorgas feucht, so entsteht zugleich benzoësaurer Benzoylwasserstoff, wodurch das Benzoylchlorid krystallinisch erstarrt.

Es ist eine wasserklare Flüssigkeit von 1,196 spec. Gewicht; es hat einen eigenthümlichen, höchst durchdringenden, besonders die Augen stark angreifenden Geruch, der sehr an den scharfen Geruch des Meerrettigs erinnert. Sein Siedepunkt ist sehr hoch. Es verbrennt mit leuchtender, stark rufsender und grün gesäumter Flamme. In Wasser sinkt es als ein Oel unter, ohne sich darin aufzulösen. Erst nach einiger Zeit, aber sehr bald beim Sieden, zersetzt es sich damit vollständig in krystallisirende Benzoësäure und in Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt wird. Leitet man Chlorgas durch ein Gemenge von Bittermandelöl und Wasser, so verschwindet das Oel, und in Kurzem erstarrt das Wasser zu einer krystallinischen Masse von Benzoësäure. Auf gleiche Weise zersetzt sich das Benzoylchlorid mit den Auflösungen der Alkalien, unter Bildung von Chlorür und benzoësaurem Salz. Dagegen lässt es sich unverändert über wasserfreie Kalk- und Baryterde destilliren.

Das Benzoylchlorid löst in der Wärme Phosphor und Schwefel auf, die sich beim Erkalten krystallinisch wieder abscheiden. Mit Schwefelkohlenstoff ist es ohne Zersetzung nach allen Verhältnissen mischbar. Mit festem Phosphorchlorid erhitzt es sich stark unter Bildung von liquidem Phosphorchlorür und einem sehr heftig riechenden, ölartigen, noch nicht näher untersuchten Körper. Mit Alkohol verwandelt es sich in Benzoeäther und Chlorwasserstoffsäure (s. Benzoeäther), mit Ammoniak in Benzamid und Salmiak (s. Benzamid). *Wr.*

Benzoylcyanid, Cyanbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt. Formel: $C_{16} H_{10} N_2 O_2 = C_{14} H_{10} O_2 + C_2 N_2$.

Es entsteht durch Destillation des Benzoylchlorids über Quecksilbercyanid. Freies Cyangas ist ohne Wirkung auf Benzoylwasserstoff. Es destillirt als goldgelbes Oel über, in der Retorte bleibt Quecksilberchlorür. Durch Rectification wird es farblos erhalten, es färbt sich aber sehr schnell wieder gelb. Es hat einen stechenden, stark zum Thränen reizenden Geruch, entfernt an den des Zimmtöls erinnernd. Es schmeckt beifsend, süfslich, hintennach stark nach Blausäure. Es ist schwerer als Wasser, worin es als Oel untersinkt und womit es sich in kurzer Zeit in Benzoësäure und Cyanwasserstoff zersetzt. Mit Hülfe von Wärme geht diese Verwandlung sehr rasch vor sich. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit einer weifsen, sehr stark rufsenden Flamme. *Wr.*

Benzoyljodid, Jodbenzoyl, von J. L. und Wr. entdeckt. Formel: $C_{14} H_{10} O_2 + I_2$.

Es entsteht nicht direct; man erhält es durch Erwärmen von Jodkalium mit Benzoylchlorid. Es destillirt als braune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer, noch freies Jod enthaltenden braunen, krystallinischen Masse erstarrt. Im reinen Zustand ist es farblos, blättrig krystal-

Digitized by

linisch, leicht schmelzbar, wobei es sich aber jedesmal unter Freiwerden von etwas Jod zersetzt. Im Uebrigen verhält es sich ganz wie das Benzoylbromid. *Wr.*

Benzoylsulfid, Schwefelbenzoyl, von J. L. u. Wr. entdeckt. Formel: $C_{14} H_{10} O_2 + S$.

Man erhält es durch Destillation von Benzoylchlorid mit fein geriebenem Schwefelblei. Es destillirt als ein gelbes Oel über, welches zu einer weichen, krystallinischen gelben Masse erstarrt. Es hat einen unangenehmen Schwefelgeruch, wird nicht durch Kochen mit Wasser zersetzt und bildet mit einer siedenden Lösung von kaustischem Kali nur langsam benzoësaures Kali und Schwefelkalium. Es verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme und Entwickelung von schwefliger Säure. Mit Alkohol zersetzt es sich nicht. *Wr.*

Benzoylwasserstoff, flüchtiges oder ätherisches Bittermandelöl. Product von der Einwirkung des Emulsins auf das Amygdalin. Formel: $C_{14} H_{12} O_2$.

Zusammensetzung (J. L. und Wr.):

14 At. Kohlenstoff . .	1070,118	79,56
12 At. Wasserstoff .	74,877	5,56
2 At. Sauerstoff . .	200,000	14,88
	1344,995	100,00

Von J. L. und Wr. als die Wasserstoff-Verbindung des Benzoyls betrachtet $= C_{14} H_{10} O_2 + H_2$.

Es entsteht, neben anderen Zersetzungsprodukten, wenn Emulsin, aus süfsen oder aus bitteren Mandeln, mit einer Auflösung von Amgydalin in Wasser in Berührung gebracht wird. Ueber den näheren Vorgang hierbei vergleiche den Artikel Amygdalin. Es entsteht daher durch Destillation der zerstofsenen bitteren Mandeln mit Wasser. Es entsteht ferner durch Destillation einer Auflösung von Amygdalin mit Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, sowie durch Destillation einer Auflösung von Mandelsäure mit Braunstein oder mit Salpetersäure. Endlich wird es gebildet durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zimmetsäure.

Die Gewinnung geschieht stets durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasser. Wegen seiner bedeutenden Anwendung zu Parfümerien wird es, namentlich in Frankreich, im Grofsen dargestellt. Die Gewinnung ist von der der gewöhnlichen flüchtigen Oele nicht verschieden, sie erfordert nur mehr Umsicht wegen des leichten Anbrennens der mit Wasser vermischten breiigen Mandelmasse. Die bitteren Mandeln werden gestofsen, durch starkes aber kaltes Pressen möglichst vom fetten Oele befreit, der gepresste Kuchen zerkleinert, in dem Destillationsgefäfs mit der hinreichenden Menge kalten Wassers zum dünnen Brei angerührt und damit etwa 24 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Die Destillation sogleich vorzunehmen, ist weniger vortheilhaft, weil in der Hitze das Emulsin coagulirt und dadurch seine Wirkung auf das Amygdalin verlieren kann, noch ehe dieses ganz in Bittermandelöl verwandelt ist. Bevor man die Destillation beginnt, wird die Masse, um das Ansetzen und Anbrennen zu verhüten, wohl umgerührt. Im Kleinen geschieht sie in grofsen Glaskolben mit Kühlrohr, im Grofsen in einer Blase mit Helm und Kühlrohr, im letzteren Falle wohl am zweckmäfsig-

Digitized by Google

sten durch Wasserdampf, der durch ein bis auf den Boden der Blase reichendes Rohr unter die auf einer siebartigen Vorrichtung liegende Mandelmasse eingeleitet wird. Das Destillat, ein Gemenge von vielem Wasser und wenigem Oel, welches darin untersinkt, wird in einer geeigneten Vorlage aufgefangen. Man setzt die Destillation so lange fort, als mit dem Wasser noch Oeltröpfchen übergehen und als überhaupt das Wasser noch stark nach Bittermandelöl riecht. Um das Anbrennen zu verhüten, kann es vielleicht vortheilhaft seyn, die 24 Stunden lang mit Wasser macerirte Mandelmasse rasch durch einen Spitzbeutel zu seihen, die Masse auszupressen, noch einmal mit Wasser anzurühren, zu seihen und die so von dem gröfsten Theile der festen Masse befreiete Flüssigkeit der Destillation zu unterwerfen. Das mit dem Oel übergehende Wasser enthält viel Oel aufgelöst, besonders das zuerst übergehende, welches auch besonders reich an Blausäure und auch klar ist, während das später kommende gewöhnlich milchig wird, weil es wegen seines geringeren Blausäuregehalts weniger Oel aufgelöst enthalten kann. Es lohnt sehr der Mühe, das im Wasser aufgelöste Oel zu gewinnen. Man unterwirft daher das Wasser einer neuen Destillation, wobei das Oel mit den ersten Portionen des überdestillirenden Wassers übergeht. Noch vollständiger soll man es abscheiden können, wenn man das Wasser zuvor mit Kochsalz sättigt.

Das rohe Bittermandelöl ist theils farblos, theils gelb; beim längeren Aufbewahren wird es stets gelb. Es hat einen starken, angenehmen, aromatischen Blausäuregeruch und brennend bittern Geschmack, es sinkt im Wasser unter, siedet über 100°, brennt mit rufsender Flamme, ist höchst giftig und verwandelt sich an der Luft in krystallisirte Benzoësäure. In Wasser ist es ziemlich löslich (s. Bittermandelwasser). Ueber seine Verwandlungen durch Einwirkung der Alkalien s. d. Art. Azobenzoyl u. Benzoïn.

Das rohe Bittermandelöl ist ein Gemisch von Benzoylwasserstoff mit Cyanwasserstoff, und enthält aufserdem gewöhnlich etwas Benzoësäure und Benzimid. Das käufliche Oel scheint zuweilen noch andere ölartige Körper zu enthalten, was davon herrühren kann, dass zu seiner Gewinnung, aufser bitteren Mandeln, zugleich noch andere Substanzen, wie Kerne von Kirschen, Pfirsichen u. dergl., angewendet werden sollen. Das zuerst übergehende Oel ist am reichsten an Blausäure. Unterwirft man Bittermandelöl einer fractionirten Destillation, so geht die meiste Blausäure mit den ersten Portionen über; das zuletzt übergehende Oel ist blausäurefrei. Der ölige Rückstand in der Retorte enthält hauptsächlich Benzoësäure und Benzimid.

Es ist leicht, das Bittermandelöl vollkommen frei von Blausäure zu erhalten. Man vermischt es in einem verschliefsbaren, wenig lufthaltenden Gefäfs mit Wasser und fein geriebenem Quecksilberoxyd, lässt es damit, unter sehr häufigem Umschütteln, mehrere Tage lang stehen, und destillirt das Oel dann ab. Die Blausäure bleibt als Cyanquecksilber zurück. Zweckmäfsiger verfährt man auf die Weise, dass man das rohe Oel mit Kalkhydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür durch starkes Schütteln innig vermischt und damit destillirt. Vermittelst einer Pipette wird es vom Wasser getrennt und zur vollständigen Entwässerung in einem ausgetrockneten Apparate über frisch gebrannten, gepulverten Kalk destillirt.

Das so erhaltene Oel ist der reine Benzoylwasserstoff. Er ist voll-

Digitized by

kommen farblos, dünnflüssig und stark lichtbrechend. Sein Geruch ist von dem des rohen Oels wenig verschieden, sein Geschmack ist brennend, aromatisch; er ist, wie es scheint, nicht giftig. Sein specif. Gewicht ist 1,043, sein Siedepunkt ist bei 180°. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender, rufsender Flamme. Durch eine glühende Glasröhre getrieben, bleibt er unzersetzt. Er ist löslich in 30 Th. Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Aether.

An der Luft, in feuchtem und in trocknem Sauerstoffgas, verwandelt sich der Benzoylwasserstoff, unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff, vollständig in krystallisirte Benzoësäure; dieselbe Verwandlung erleidet er beim Erhitzen mit Kalihydrat, unter Entwickelung von Wasserstoffgas, oder in Berührung mit Alkalien und Luft unter rascher Sauerstoff-Absorption. In einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst, entsteht, auch bei abgehaltener Luft, benzoësaures Kali in grofsen Krystallblättern, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der kein Benzoylwasserstoff, übrigens noch nicht untersucht ist. Durch die Einwirkung von Chlor und von Brom bildet der Benzoylwasserstoff Benzoylchlorid und Benzoylbromid und Chlor- oder Bromwasserstoff. Mit feuchtem Chlorgas bildet er benzoësauren Benzoylwasserstoff. Mit wässrigem Ammoniak gelinde erwärmt, verwandelt er sich in Hydrobenzamid. In warmer Schwefelsäure ist er löslich, beim Erhitzen wird die Lösung roth, nachher schwarz. Er verbindet sich mit wasserfreier Schwefelsäure zu Bittermandelölschwefelsäure. Von Salpetersäure wird er aufgelöst und nur schwierig in Benzoësäure verwandelt.

Mit dem Bittermandelöl in der Hauptsache ganz identische Oele erhält man durch ähnliche Destillation der Blätter und Beeren von Prunus Laurocerasus, der Rinde, Blüthen und Fruchtkerne von Prunus Padus, der Blätter und Kerne von Amygdalus persica, der Kerne der Kirschen.

Die Verwandlung des Bittermandelöls in Benzoësäure ist zuerst von Stange, seine Bildung aus dem Amygdalin, so wie seine Verhältnisse als Benzoylverbindung, sind von J. L. und Wr. nachgewiesen worden (s. d. Art. Benzoyl). Robiquet und Boutron-Charlard haben zuerst gezeigt, dass es in den Mandeln nicht präexistirt. *Wr.*

Benzoylwasserstoff, benzoësaurer, von Winckler entdeckt. Formel: $C_{42} H_{36} O_8$.

Zusammensetzung (J. L.):

42 At.	Kohlenstoff	3210,35	75,81
36 »	Wasserstoff	224,63	5,30
8 »	Sauerstoff	800,00	18,89
		4234,98	100,00

Hiernach kann dieser Körper als eine Verbindung von 1 Atom wasserhaltiger Benzoësäure mit 2 Atomen Benzoylwasserstoff betrachtet werden $= C_{14} H_{12} O_4 + 2\ C_{14} H_{12} O_2$. Seine Eigenschaften sind noch zu wenig gekannt, als dass sich über seine Natur entscheiden liefse. Er entsteht, wenn man rohes Bittermandel- oder Kirschlorbeeröl mit feuchtem Chlorgas sättigt, wobei die entstehende Benzoësäure im Entstehungsmoment sich mit Benzoylwasserstoff zu vereinigen scheint. Das mit Chlor gesättigte Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einer ziemlich festen, krystallinischen Masse, die mit kaltem Aether ausgewaschen wird. Er bildet ein weifses, krystallinisches Pulver, oder sehr glänzende, 4seitige Prismen,

Digitized by Google

ist schmelzbar und ohne Zersetzung flüchtig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Aether, leichtlöslich in mit Kalihydrat gesättigtem Alkohol zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher dann benzoësaures Kali krystallisirt. Dieser Körper scheint identisch zu seyn mit dem, welchen Laurent beim Zusammenmischen von Bittermandelöl mit ⅓ Volum rauchender Schwefelsäure erhielt. (*Annal. de Ch. et de Ph.* 65. *p.* 192) *Wr.*

Berberin. Von Buchner, Vater und Sohn, zuerst rein dargestellt und untersucht. Formel: $C_{33} H_{36} N_2 O_{12}$.

Zusammensetzung:		Berechnet.	Gefunden.
33 At.	Kohlenstoff	2522,42	61,16	61,23
36 »	Wasserstoff	224,64	5,44	5,49
2 »	Stickstoff	177,04	4,29	4,03
12 »	Sauerstoff	1200,00	29,11	29,25
		4124,10	100,00	100,00

Bestandtheil der Wurzel des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Die Darstellung des Berberins ist sehr einfach. Man übergiefst die zerschnittene Wurzelrinde mit kochendem Wasser, lässt es damit unter öfterem Umrühren einige Stunden digeriren, giefst ab und wiederholt diese Infusion noch ein- bis zweimal. Der Rückstand wird ausgepresst, die etwas erwärmten Auszüge durchgeseiht und zur Consistenz eines dünnen Extractes abgedampft. Letzteres wird alsdann wiederholt mit Alkohol von 82 Proc. warm behandelt, die braungefärbten Tincturen von dem ungelösten Extracte abgegossen, der gröfste Theil des Weingeistes wieder abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit in einer flachen Schaale sich selbst überlassen. Die nach 24 Stunden daraus angeschossenen, feinen, gelben, federartigen Krystalle werden durch Pressen und Abwaschen mit kaltem Wasser soviel als möglich von der sie umgebenden Extractmasse befreit und in kochendem Wasser aufgelöst, wo beim Erkalten das Berberin in Gestalt einer sehr voluminösen, krystallinischen Masse niederfällt, während der Extractivstoff aufgelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren des krystallinischen Niederschlages aus kochendem Alkohol und Auswaschen der Krystalle mit etwas kaltem Weingeist erhält man das Berberin vollkommen rein. Die Mutterlaugen liefern durch Concentriren ebenfalls noch Berberin. Die Wurzelrinde enthält ohngefähr 1,3 Proc. dieses Stoffs.

Im reinen Zustande bildet das Berberin ein sehr lockeres, aus feinen, seidenartig glänzenden Nadeln bestehendes Pulver von lebhaft hellgelber Farbe. Beim Erkalten einer kochendheifs gesättigten, wässerigen oder alkoholischen Auflösung schiefst es in strahlenförmig zusammengesetzten, seidenförmig glänzenden Prismen an. Es schmeckt stark und anhaltend rein bitter, ist geruchlos und verhält sich indifferent gegen Pflanzenfarben. In kaltem Wasser ist das Berberin nur wenig löslich; 500 Th. Wasser nehmen bei + 12° C. nur 1 Th. davon auf; die verdünnte Auflösung ist rein gelb, die concentrirte gelbbraun. Alkohol von 82 Proc. löst $\frac{1}{250}$ seines Gewichts davon auf. In kochendem Wasser und Alkohol ist es in jedem Verhältniss löslich. Lavendelöl, Terpentinöl und fette Oele lösen, besonders beim Erwärmen, etwas Berberin auf. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Steinöl und Steinkohlentheeröl ist es jedoch ganz unlöslich.

Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Berbe-

Digitized by

rin zersetzt; aus seinen Auflösungen wird es aber von eben diesen Säuren, so wie von Salz- und Phosphorsäure unverändert gefällt. Schwächere Säuren, wie Essigsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronensäure, Kleesäure u. s. w. lösen das Berberin auf und lassen es beim Verdampfen wieder unverändert fallen.

Mit Gerbsäure bildet das Berberin eine in Wasser unlösliche, braungelbe Verbindung.

Bei Behandlung mit trockenem Chlorgas wird das Berberin blutroth und in Wasser auflöslich; in einer Berberinauflösung entsteht beim Hineinleiten von Chlor ein brauner, in Wasser unlöslicher, zum Theil in kochendem Alkohol und ganz in Aetzkali löslicher Niederschlag, aus welcher Auflösung er durch Säuren wieder abgeschieden wird.

Mit den Alkalien und mehreren Erden geht das Berberin, unter Verdunkelung seiner Farbe, wirkliche Verbindungen ein, in welchen durch Säurezusatz die reine gelbe Farbe des Berberins wieder hergestellt wird. Beim Verdampfen einer Auflösung von Berberin in wässerigem Ammoniak erhält man braune Krystalle, welche, mit Kali befeuchtet, Ammoniak entwickeln. Kocht man Berberin mit wässerigem Kali, so wird es, ohne Ammoniak zu entwickeln, in eine braune, harzähnliche Masse verwandelt, die in Wasser nur wenig, in Weingeist aber leicht auflöslich ist; aus letzterer Auflösung schiefsen beim Verdunsten kleine braunrothe Krystalle an.

Mit den Auflösungen der meisten Metalloxyde giebt das Berberin in Wasser gar nicht oder schwerlösliche Niederschläge; Bleioxyd-, Zinkoxyd- und Eisenoxydulsalze werden nicht davon gefällt. Die Verbindung des Berberins mit Silberoxyd enthält nach der Analyse von Buchner, Vater u. Sohn, in 100 Th. 74,02 Berberin und 25,98 Silberoxyd, woraus sich als Atomgewicht die Zahl 4135,8 ergiebt.

Brom- und Jodkalium bringt in einer wässerigen Auflösung von Berberin voluminöse hellgelbe, Cyankalium einen rothgelben, in Wasser löslichen und Blutlaugensalz einen hellgrünen Niederschlag hervor, der in Alkalien auflöslich ist; Schwefelcyankalium wird davon hellgelb und Schwefelkalium gelbbraun gefällt. Diese Niederschläge sind nicht weiter untersucht.

Das Berberin kann zum Gelbfärben von Leinen, Baumwolle, Wolle und Seide benutzt werden; die Farbe wird durch Zinnbeitze schöner und dauerhafter. Auch in der Saffianfärberei gebraucht man den Farbstoff der Berberiswurzel.

Berberitzengelb nannte Brandes den durch Ausziehen des weingeistigen Extracts der Berberiswurzel mit Wasser, Fällen der Flüssigkeit mit Bleiessig, Entfernen des Blei's aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Verdampfen erhaltenen gelben Farbestoff, der, seinem Verhalten nach, nichts Anderes als unreines Berberin ist. Siehe den Artikel Berberin.

Bergamottöl, ein flüchtiges Oel, welches durch Auspressen der zerriebenen, äufseren gelben Schaale der Früchte von einer Spielart der Orange (*Citrus bergamia*), die man im südlichen Europa cultivirt, erhalten wird. Das im Handel vorkommende Oel, welches hauptsächlich zu Parfümerien gebraucht wird, ist blassgelb, dünnflüssig, von angenehmem Geruche, 0,888 spec. Gewicht, es erstarrt etwas unter 0°. Es ist sauer von Essigsäure, die sich durch Schütteln mit Wasser oder einem

Digitized by Google

Alkali ausziehen lässt. Es besteht aus wenigstens zwei verschiedenen Oelen, wovon das eine Sauerstoff enthält, das andere sauerstofffrei zu sein scheint. Destillirt man das rohe Oel mit Wasser und sammelt die einzelnen Portionen getrennt auf, so findet man in den zuerst übergehenden Antheilen nur 2,5 bis 5 Procent Sauerstoff. Dies scheint eigentlich ein sauerstofffreies Oel zu seyn, welches sich aber von dem andern nicht vollständig trennen lässt. Das darauf folgende Oel hatte, nach Ohme, 0,856 spec. Gewicht, 183° Siedepunkt, roch noch ziemlich gleich dem rohen Oel, und bestand aus:

	Berechnet.	Gefunden.
15 At. Kohlenstoff	81,384	81,344
26 » Wasserstoff	11,498	11,323
1 « Sauerstoff	7,098	7,333
	100,000	100,000.

Da das Bergamottöl aus demselben Pflanzengeschlechte herstammt, von welchem das Citronenöl erzeugt wird, so ist eine gewisse Beziehung auch in der Zusammensetzung zwischen beiden Oelen zu vermuthen. In der That scheint aus der obigen Formel hervorzugehen, dass man den Hauptbestandtheil des Bergamottöls, wenn das Citronenöl $= C_{10} H_{16}$ ist, als ein Hydrat dieses letztern betrachten könne $= 3\,C_{10} H_{16} + 2\,H_2 O$.

Das Oel, welches diese Zusammensetzung hatte, wird nicht durch kaustisches Kali verändert; in Dampfform über kaustische Kalkerde geleitet, liefert es viel Benzol. Es absorbirt unter starker Erhitzung und Bräunung Chlorwasserstoffsäuregas. Durch Schütteln und Destilliren mit Wasser von überschüssiger Säure befreit, bildet die Chlorverbindung ein farbloses Oel von ähnlichem Geruche, wie das liquide salzsaure Terpentinöl, von 0,896 spec. Gewicht und 185° Siedepunkt; es ist neutral und verbrennt mit rufsender, grün gesäumter Flamme. Durch Destillation mit Alkalien wird der Chlorgehalt nur unvollständig ausgezogen. Aber in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd erwärmt, wird es, unter Fällung von Chlorsilber, vollständig zersetzt.

Zusammensetzung (Ohme):

Kohlenstoff	78,853
Wasserstoff	10,953
Chlor	8,338
Sauerstoff	1,856.

Dies entspricht am nächsten der Formel $C_{60} H_{100} Cl_2 O$, und könnte $= 6\,C_{10} H_{16} + H_2 Cl_2 + H_2 O$ seyn. *Wr.*

Bergaptén, Bergamottöl-Stearopten, ein krystallinischer Körper, der in dem Bodensatz enthalten ist, der sich mit der Zeit in Bergamottöl bildet. Formel: $C_3 H_2 O$.

Zusammensetzung (Mulder und Ohme):

3 At. Kohlenstoff	229,305	67,09
2 » Wasserstoff	12,479	3,65
1 » Sauerstoff	100,000	29,26
	341,784	100,00.

Dieser Körper ist vielleicht $C_{60} H_{40} O_{20}$, d. h. $6\,C_{10} H_6 O_3 + 2\,H_2 O$, und könnte dann durch oxydirenden Einfluss der Luft auf das Oel entstanden seyn.

Digitized by

Zur Darstellung desselben befreit man den Bodensatz aus Bergamottöl durch Pressen und nachherige Maceration mit Aether vom anhängenden Oel, und kocht ihn mit Alkohol aus, wobei ein unreines, basisches, essigsaures Bleioxyd zurückbleibt, welches von der Löthung der Blechflaschen, worin das Oel im Handel vorkommt, herrührt. Aus der heifs filtrirten Lösung setzt sich das Bergaptén in feinen, kurzen, farblosen Krystallen ab. Es ist geruch- und geschmacklos, bei 206°,5 schmilzt es zu einem Oele, das wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist unzersetzt sublimirbar, verbrennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol nur wenig löslich, aber in siedendem so viel mehr, dass die Auflösung beim Erkalten zu einem Magma gesteht. Von Schwefelsäure wird es roth gefärbt, von heifser Salpetersäure zersetzt, ohne Bildung von Oxalsäure. Es bildet weder mit Säuren, noch mit Basen Verbindungen. *Wr.*

Bergblau ist eigentlich fein gemahlene Kupferlasur, welche in diesem Zustande als eine geschätzte Malerfarbe Anwendung findet und auch, auf nicht bekannte Art in England dargestellt, als Mineralblau in den Handel kommt. Künstlich hat man diese Substanz, welche auch wohl Bremerblau, Mineralblau heifst, dadurch dargestellt, dass man eine siedende Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd von 1,32 specifischem Gewichte durch eine gleichfalls siedende Auflösung von Chlorcalcium von 1,38 spec. Gew. zersetzt, die klare grüne Flüssigkeit, welche im Wesentlichen eine Auflösung von Kupferchlorid ist, mit Kalkmilch vollständig niederschlägt, den Niederschlag mit Aetzkalilauge längere Zeit reibt, und mit einer Auflösung von Kupfervitriol und Salmiak anrührt, worauf man das Präparat mit Regenwasser auswäscht. Dieser blaue Farbestoff ist, wie die Bereitung zeigt, ein Kupferoxydhydrat, welches kohlensaures Kupferoxyd und kohlensauren Kalk enthält, und in chemischer Beziehung von dem natürlichen verschieden, welcher (als Kupferlasur) eine feste Verbindung, $= 2(CuO + CO_2) + (CuO + H_2O)$ ist. — Ein käufliches im Handel mit *bleu superfine* bezeichnetes Präparat bestand nach einer Analyse von Detmer in 100 Thln aus: 55,6 Kupferoxyd, 32,3 Wasser, 7,9 Kalkerde, 2,0 Kohlensäure und 0,4 Eisenoxyd (Verlust 1,8) *R.*

Bergbutter, ein zur Classe der sogenannten Guhren gehörendes Mineral, welches ein sekundäres Erzeugniss ist, zu dessen Bildung die Bestandtheile des Thonschiefers beitragen.

Es ist im Wesentlichen ein variables Gemenge der Sulfate von Thonerde, Eisenoxydul, Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde mit Wasser. Dies geht wenigstens aus den Versuchen hervor, welche von Klaproth mit der B. vom Irtisch, und von R. Brandes mit der von Wetzelstein bei Saalfeld angestellt wurden. *R.*

Bergfleisch, -holz, -kork, -leder, -papier, *sind* ältere Bezeichnungen für gewisse Amianth- oder Asbestarten, von ihrer äufseren Beschaffenheit entlehnt. Ob sie aber ihrer Zusammensetzung nach in allen Fällen identisch sind, lässt sich bei dem Mangel an dahin gehörigen Untersuchungen für jetzt nicht entscheiden. Nur das Bergholz von Sterzing ist nach Thaulow's Untersuchung eine wasserhaltige, mithin vom gewöhnlichen Asbest ganz abweichende Verbindung, welche durch die Formel $(Fe_2O_3 + 3SiO_3) + 2(MgO + SiO_3) + (MgO + 5H_2O)$, oder nach Berzelius durch $3(MgO + SiO_3) + (Fe_2O_3 + 2SiO_3 + 2H_2O)$ bezeichnet werden kann. Dieses Fossil wird von

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure zerlegt, wobei die Kieselsäure als Skelet der angewandten Stücke, und unter dem Mikroskope als parallele Fasern erscheint, welche aus einzelnen Kügelchen bestehen.

Unter den Namen Bergpapier, Papierkohle, Dysodil, Meteorpapier, Wurmpapier, Wurmleder, natürliche Watte, kommen auch blatt- oder tuchförmige, mehr oder weniger biegsame Substanzen vor, die nach Ehrenberg's mikroskopischen Untersuchungen gröfstentheils aus den kieselsäurehaltigen Schalen von Infusorien bestehen. *R.*

Bergkrystall, s. Quarz.

Bergmilch (Montmilch), ein feinpulveriger Absatz von kohlensaurem Kalk in Klüften und Rissen von Kalkgebirgen.

Bergseife, eine derbe, braune, fettig anzufühlende Substanz, welche dem sogenannten Bol oft sehr nahe steht. Sie ist ein wasserhaltiges Silicat von Thonerde und Eisenoxyd. *R.*

Bergtheer s. Asphalt.

Bergnaphta s. Steinöl.

Bergöl s. Steinöl.

Berlinerblau (Ferrocyanid-Eisen, Eisencyanürcyanid, blausaures Eisenoxyduloxyd, Pariserblau).

Formel: $3\,Cfy + 2Fe_2$; $(2\,Fe_2\,Cy_6 + 3\,Fe\,Cy_2)$ Berz.; $3Cy_6 + \begin{cases}3\,Fe\\2\,Fe_2\end{cases}$ Graham).

Zusammensetzung:

3 At. Ferrocyan	$\begin{cases}18 \text{ At. Cyan } 2969{,}19\\3 \text{ » Eisen } 1017{,}63\end{cases}$	= 3986,82
4 At. Eisen		= 1356,84
1 At. hypoth. trockn. Berlinerblau . .		= 5343,66

Das bei 135° im luftleeren Raume getrocknete Berlinerblau enthält nach Berzelius eine beträchtliche Quantität Wasser, von dem es nicht befreit werden kann.

Das Berlinerblau wurde von dem Fabrikanten Diesbach in Berlin (1710) durch Zufall entdeckt; die Art seiner Darstellung kam aber erst 14 Jahre später durch Woodward in London zur öffentlichen Kenntniss.

Im technischen Sinne des Wortes versteht man unter Berlinerblau aufser dem Ferrocyanideisen überhaupt alle auf ähnliche Weise bereiteten Niederschläge, welche als blaue Malerfarbe benutzt werden. Im Grofsen wird es stets aus Eisenvitriol und Blutlaugensalz, gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden, dargestellt.

6 Theile Blutlaugensalz und 6 Theile Eisenvitriol werden jedes für sich in 15 Theilen Wasser gelöst und mit einander gemischt. Zu dem breiartig bläulich weifsen Niederschlage setzt man nun 24 Theile rauchende Salzsäure und 1 Theil concentrirte Schwefelsäure, unter beständigem Umrühren, hinzu. Nachdem das Gemisch einige Zeit ruhig gestanden hat, gieſst man von einer Bleichkalkauflösung (in 80 Th. Wasser) so lange hinzu, bis sich Chlorgas entwickelt. Bei dem gegenwärtig so niedern Preise der Salpetersäure wird das anerkannt schönste Berlinerblau auf eine noch einfachere Weise gewonnen. Eine Auflösung von

Digitized by

Eisenvitriol wird nämlich mit Blutlaugensalz gefällt, man lässt den Niederschlag sich absetzen, gieſst die überstehende Flüssigkeit ab und erhitzt ihn nun unter Zusatz von Salpetersäure, bis er eine reiche dunkelblaue Farbe angenommen hat. Man wäscht ihn nun vollkommen aus, benutzt aber das erste Waschwasser, was viel freie Salpetersäure und Ferrocyanidkalium enthält, um damit bei einer zweiten Niederschlagung das Blutlaugensalz zu lösen.

Der nach einer von beiden Methoden gewonnene ausgewaschene Niederschlag, etwas gepresst und an der Luft getrocknet, stellt eine mäſsig harte, zwischen den Fingern zerreibliche, stark abfärbende Masse von dunkelblauer Farbe dar, welche sich in Wasser zu einem unfühlbaren Pulver zertheilt, das, auf Papier gestrichen, keine sandig schwarze Körner zeigen darf. Wird der nämliche Niederschlag, anstatt an der Luft, in einer hohen Temperatur in einem stark geheizten Trockenzimmer getrocknet, so sind die Stücke kupferroth, metallisch glänzend und sie verlieren um Vieles ihre Fähigkeit, sich in Wasser zu vertheilen, d. h. eine rein blaue Farbe beim Anstrich zu liefern. In einer hohen Temperatur getrocknet lässt es sich durch einen glühenden Körper anzünden, wobei es unter Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak zu Eisenoxyd verglimmt. Die ebenerwähnten reinen Sorten von Berlinerblau haben im Handel den Namen Pariserblau. Die als Berlinerblau vorkommende Farbe enthält wechselnde Mengen von zugesetzten farblosen Erden, gewöhnlich Thonerde, häufig Kartoffelstärke. Die einen groſsen Zusatz von Erden enthaltenden Sorten Berlinerblau heiſsen Mineralblau. Concentrirte Schwefelsäure löst das Berlinerblau zu einer kleisterähnlichen weiſsen Masse auf, aus welcher es durch Wasser unverändert wieder abgeschieden werden kann. In verdünnten Säuren, Weingeist und Wasser ist es unlöslich. Concentrirte Salzsäure zerlegt es in Eisenoxyd und Ferrocyanwasserstoffsäure. In Schwefelwasserstoff wird es weiſs, in Berührung mit der Luft wieder blau. Alkalien zersetzen sich damit in Ferrocyanmetalle unter Abscheidung von Eisenoxyd, das Eisen des Ferrocyans verhält sich zu dem des Rückstandes wie 3 : 4; Quecksilberoxyd zerlegt es in Quecksilbercyanid und ein Gemenge von Eisenoxyd mit Eisencyanid. Wenn man frischbereitetes Berlinerblau (ungetrocknet) mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure zusammenbringt, so löst es sich in zugesetztem reinem Wasser zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, welche als blaue Schreibtinte benutzt wird. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Berlinerblau unter Cyanentwicklung weiſs, im Dunkeln unter Sauerstoffaufnahme wieder blau. Zeuge, die mit Berlinerblau gefärbt sind, werden im Sonnenschein in einigen Minuten grau, nehmen aber ihre blaue Farbe wieder an. Ueber die Bildung des Berlinerblaus, so wie über sein anderweitiges Verhalten siehe Ferrocyan-Verbindungen.

Durch Fällung einer Auflösung von Eisenvitriol mit Blutlaugensalz entsteht ein bläulich weiſser Niederschlag, der an der Luft dunkelblau wird. Hat man den Eisenvitriol in die Lösung des Blutlaugensalzes gegossen, ist mithin von dem letztern ein Ueberschuss vorhanden, so ist der Niederschlag eine Doppelverbindung. Bezeichnet man Blutlaugensalz mit der Formel (Cfy + 2 K) (siehe Ferrocyan), oder doppeltgenommen, durch 2 Cfy + 4 K, so ist dieser bläulichweiſse Eisenniederschlag $2\,Cfy + \left\{\begin{matrix} K \\ 3Fe. \end{matrix}\right.$ Behandelt man ihn mit Salpetersäure oder Chlor, so werden von 3 Ato-

Digitized by Google

men desselben, $6Cfy + \begin{matrix}3\,K\\9\,Fe\end{matrix}\}$, 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen, in der Art also, dass Berlinerblau $6\,Cfy + 8\,Fe = 2\,(3\,Cfy + 2Fe_2)$ zurückbleibt.

Wird der durch Eisenvitriol und Blutlaugensalz erhaltene Niederschlag statt der Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure anhaltend mit Wasser gewaschen, so geht das Wasser anfangs farblos durch, er wird, indem sich Ferrocyankalium auflöst, zersetzt; es entsteht basisches Berlinerblau. *J. L.*

Berlinerblau, basisches. Bei dem Waschen des ebenerwähnten Niederschlages färbt er sich nach und nach dunkelblau, indem er Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, durch diese Sauerstoffaufnahme wird seine Zersetzung bewirkt. So lange das Waschwasser Blutlaugensalz enthält, behält er seinen Zustand der Unlöslichkeit im Wasser, bei fortgesetztem Waschen mit reinem Wasser löst er sich hingegen vollkommen auf zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit, welche eingetrocknet eine blaue Masse giebt, die ihre Löslichkeit im Wasser behält. Diese blaue Auflösung wird durch Zusatz von Salzen gefällt; sind aber die Salze durch Waschen entfernt, so löst er sich wieder auf. Zwei Atome des hellblauen Niederschlages, der zu Ende des vorigen Artikels erwähnt ist, enthalten vor dem Waschen mit Wasser 1 At. Ferrocyankalium (Blutlaugensalz) und 3 At. Ferrocyaneisen $3\,Cfy + 6\,Fe$. Bei Zutritt von Sauerstoff treten 3 Atome davon in die letztere Verbindung ein zu $3\,Cfy + 6\,Fe + 3\,O$, und das Ferrocyankalium trennt sich davon und löst sich auf. Dieser Körper, der sich in reinem Wasser löst, kann demnach als eine Verbindung von Berlinerblau $3\,Cfy + 2\,Fe_2$ mit 1 At. Eisenoxyd $Fe_2\,O_3$ betrachtet werden, daher der Name basisches Berlinerblau. Durch Behandlung mit einer starken Säure wird diesem basischen löslichen Berlinerblau das Eisenoxyd entzogen, wodurch Berlinerblau bleibt. Die Auflösung des basischen Berlinerblau's im Wasser lässt sich mit Alkohol ohne Fällung vermischen. *J. L.*

Berlinerblau, lösliches. Giefst man eine Auflösung von einem Eisenoxydsalz in eine Auflösung von Blutlaugensalz, in der Art, dass letzteres im Ueberschuss vorhanden ist, so erhält man einen dunkelblauen Niederschlag, der eine chemische Verbindung darstellt von 2 At. Berlinerblau und 1 At. Blutlaugensalz. Diese Verbindung löst sich wie die vorige im Wasser vollkommen zu einer sehr schön blauen Flüssigkeit, die ebenfalls eingetrocknet und wieder aufgelöst werden kann, sie ist in Wasser, welches fremde Salze enthält, nicht löslich und unterscheidet sich wesentlich von dem basischen löslichen Berlinerblau dadurch, dass ihre wässerige Lösung durch Weingeist gefällt wird. Die Fähigkeit des Berlinerblau's, mit Blutlaugensalz eine Verbindung einzugehen, macht, dass das Berlinerblau niemals frei von einer Kaliumverbindung erhalten werden kann; selbst das mit Salpetersäure ausgekochte Berlinerblau enthält Kalium oder Kali. Wöhler untersuchte einen durch Eintropfen von Ferridcyankalium in Eisenchlorürlösung, so dass letzteres in Ueberschuss blieb, dargestellten blauen Niederschlag und fand denselben aus 25,589 Proc. Eisen, 5,284 Kalium und 33,684 Cyan, vom Wassergehalt abstrahirt, zusammengesetzt. —

Man hat versucht, die beiden löslichen Berlinerblausorten zum Bläuen der Wäsche anzuwenden, allein sie haben den grofsen Nachtheil,

Digitized by Google

dass die Wäsche eine gelbe Farbe annimmt von Eisenoxid, was durch Behandlung mit Seife daraus abgeschieden wird. *J. L.*

Berlinerblausäure s. Cyanwasserstoffsäure.

Berlinergrün. — Manches käufliche Berlinerblau bildet, bei seiner Anwendung zur Darstellung von Ferrocyankalium, eine grünliche, nicht krystallisirbare Mutterlauge, die nach dem Eintrocknen und Wiederauflösen in Wasser ein grünes Pulver absetzt. Noch leichter bildet sich diese grüne Verbindung bei Behandlung von Berlinerblau mit Barythydrat oder mit Ammoniak, ferner beim wiederholten Verdampfen einer Auflösung von Ferrocyanammonium, wo man bisweilen dunkelgrüne octaëdrische Krystalle erhält. Die Auflösung bildet mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau. Das abgeschiedene grüne Pulver wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder blau und verhält sich beim Erhitzen wie reines Berlinerblau, indem es einen Geruch nach brenzlichem Oel und kohlensaures Ammoniak ausgiebt. Die grüne kaliumhaltige lösliche Verbindung gab bei der Analyse dieselbe Quantität von Kali und Eisenoxyd, wie das gewöhnliche Blutlaugensalz, in welches sie auch durch starkes Erhitzen und Auflösen in Wasser wieder übergeführt werden kann. (Berzelius.) *J. L.*

Bernstein, *Agtstein*, *Succinum*, *Ambra flava*, *Elektrum*. — Ueber den Ursprung dieses merkwürdigen, schon im höchsten Alterthum bekannten Körpers hat man nur Vermuthungen. Gewöhnlich hält man den Bernstein für einen ursprünglich flüssigen, später verhärteten Balsam. Die Entstehung der Bernsteinsäure aus fetten Körpern macht es nicht unwahrscheinlich, dass er ein durch einen langen Verwesungsprocess verändertes Wachs oder ein ursprünglich den Fetten ähnlicher Körper ist.

Man findet den Bernstein vorzüglich im eigentlichen Preußen an den Küsten der Ostsee, theils im aufgeschlämmten Lande, theils im Meere. Er wird aus ersterem durch Bergbau gewonnen oder aus dem Meere mit Netzen gefischt. Nach Stürmen im Spätherbste wird er an dem Ufer des Meeres aufgesucht, wo er sich in Seepflanzen (Seetangen) eingewickelt findet. Beim bergmännischen Betriebe findet man gewöhnlich unter einer Sandschicht ein Lehmlager, die beide keinen Bernstein führen, unter dem Lehm stößt man auf Schichten fossilen Holzes, in deren Nähe der Bernstein vorkommt, begleitet von Schwefelkies und Alaunerzen. Man hält gewöhnlich den Bernstein für ein von gewissen Coniferen abstammendes Baumharz, welche den Früchten und Zapfen nach, die man aufgefunden hat, nicht mehr existiren. In dem Bernstein finden sich verschiedene Insectenarten, namentlich mehrere Gattungen von Spinnen (*Archaea paradoxa*), von denen keine Species mehr lebend angetroffen wird. Nur ein einziges, den jetzt lebenden ähnliches, Insect ist bis jetzt im Bernstein entdeckt worden (*Lepisma saccharinum*), welches aus Amerika stammt. Von den anderen untergegangenen Gattungen von Insecten finden sich ähnliche in Neuholland und Brasilien. — Außer an der Küste der Ostsee hat man den Bernstein noch in der Nähe von London in Kieslagern, in einem Thonlager bei Paris (Becquerel), an der seeländischen Küste, im Schieferthon in Frankreich, begleitet von bituminösem Holze, in Steinkohlen, ferner im Hennegau, in Schweden, Polen, Italien, Sicilien, Spanien, Sibirien und in Nordamerika angetroffen.

Der Bernstein ist hart, spröde, von muschligem Bruch und glänzend

Digitized by Google

glatter Oberfläche, die Stücke sind von sehr ungleicher Gröfse, farblos, gelb, gelb-braun, milchweifs, halbdurchsichtig, durchscheinend oder undurchsichtig, von 1,065 — 1,070 spec. Gew.; er ist geschmacklos, geruchlos bei gew. Temperatur, verbreitet beim Schmelzen einen eigenthümlichen, angenehmen, aromatischen Geruch. Durch Reiben mit Wollenzeug wird er negativ elektrisch, eine Eigenschaft, die schon den Griechen bekannt war; der griechische Name ἤλεκτρον wurde ihm von seiner Farbe gegeben. Der Bernstein wird bei 280° — 290° vollkommen flüssig, wobei er eine Zersetzung und eine Aenderung in seinen Eigenschaften erleidet. In Wasser ist der Bernstein unlöslich, Alkohol damit in Berührung färbt sich gelb und zieht etwas Bernsteinsäure und ein gelbes weiches Harz aus. Durch Salpetersäure wird er zuerst in ein gelbes Harz verwandelt, was sich bei längerer Behandlung darin auflöst. Flüchtige und fette Oele lösen davon in gewöhnlichem Zustande nur wenig auf. In kochendem Leinöl wird er weich und biegsam; trüber und wolkiger Bernstein wird hierbei häufig durchscheinend und halbdurchsichtig.

Nach Berzelius enthält der Bernstein ein flüchtiges Oel, Bernsteinsäure, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze und seiner Hauptmasse nach einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen, eigenthümlichen, bituminösen Stoff. Durch die erwähnten Lösungsmittel verliert der Bernstein 10—12 pC. von seinem Gewichte, der Rückstand (Bernsteinbitumen) schmilzt, an der Luft erhitzt, mit dem Geruch nach verbranntem Fett; in verschlossenen Gefäfsen fliefst er zu einer dunkelbraunen Masse zusammen, welche durchsichtig, wie Colophonium, leicht pulverisirbar und beim Reiben höchst elektrisch ist. Bei diesem Schmelzen geht ein gelbes flüchtiges Oel über, das anfänglich nach Wachsöl, zuletzt nach Bernsteinöl riecht. Von dem geschmolzenen Bernsteinbitumen löst sich ein sehr kleiner Theil in Alkohol, eine gröfsere Menge in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen. Wenn es nicht hinreichend geschmolzen ist, bleibt, bei Anwendung der letzteren, eine weiche, elastische Masse zurück. Bernsteinpulver löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure, nach Unverdorben, mit brauner Farbe, die Auflösung wird durch Wasser gefällt, der Niederschlag enthält chemisch gebundene Schwefelsäure. Hünefeldt fand (*Schweigg. Jahrb. f. Chem. u. Phys. Bd.* IX.), dass Salzsäure aus Bernstein, neben Bernsteinsäure, eine der Honigsteinsäure sehr ähnliche Säure auszieht. — Beim Schmelzen des Bernsteinbitumens mit Kalihydrat erhält man unter Verflüchtigung eines brenzlichen Oels eine feste Masse, die sich in Wasser mit brauner Farbe löst. Die alkalische Lösung enthält nur dann Bernsteinsäure, wenn die vorhergegangene Behandlung mit Aether und Alkohol unvollständig war; sie giebt mit Säure vermischt einen schleimigen Niederschlag, der beim Schmelzen Wasser abgiebt und zu einem harten, durchscheinenden, dunkelgelben Harze zusammenschmilzt, welches wenig in Alkohol, in gröfserer Menge in Aether, vollkommen in flüchtigen Oelen löslich ist.

Bei der trockenen Destillation des Bernsteins füllt man eine Retorte, kupferne oder eiserne Blase, mit gläsernem Halse versehen, bis ¾ mit Bernstein an, lutirt eine mit pneumatischer Röhre versehene Vorlage an, oder legt eine gewöhnliche unlutirt vor und giebt nach und nach verstärktes Feuer bis zum Schmelzen des Inhalts, erhält dasselbe mäfsig stark, bis der Bernstein nicht mehr schäumt, sondern mit einer spiegelnden Fläche fliefst, und lässt dann erkalten. Auch dient zweckmäfsig ein kupferner Cylinder, der einen durchlöcherten Boden hat, und unter welchem ein in eine lange

Digitized by Google

weite Röhre sich endigender Trichter befestigt ist. Man setzt den mit Bernstein gefüllten Cylinder in einen Windofen, dessen Rost und Boden eine Oeffnung haben, durch welche die Röhre geht, die in ein Gefäfs mit Wasser taucht, setzt einen Helm auf, mit einer unlutirten Vorlage, und umgiebt den Cylinder mit Kohlen. Der Bernstein schmilzt, geht durch die Oeffnungen des Bodens und durch die Röhre in das untergesetzte Gefäfs; Bernsteinsäure und -Oel sublimiren und destilliren gröfstentheils über. Der geschmolzene und erkaltete Rückstand (*Colophonium Succini*) dient zur Darstellung des Bernsteinfirnisses, den man durch Auflösung desselben in Terpentinöl unter Zusatz von $^1/_3$ vom Gewichte des Bernsteins Leinölfirniss erhält. Gewöhnlich wird der Bernsteinfirniss auf die Weise bereitet, dass man von dem Destillirgefäfs, worin der Bernstein geschmolzen worden ist, den Helm abnimmt, den flüssigen Bernstein etwas abkühlen lässt, sodann das vorher zum Sieden erhitzte Leinöl und zuletzt, in kleinen Portionen, das Terpentinöl, unter beständigem Umrühren, der flüssigen Masse zusetzt. Bei diesem Verfahren bleibt kein Rückstand.

Bei der Destillation des Bernsteins geht Bernsteinsäure, ein flüchtiges Oel und, wenn keine Säure mehr kommt, ein gelber, wachsähnlicher Körper über, welcher, von der anhängenden Säure und dem Oele gereinigt, gelbe, glimmerartige Blättchen bildet, die weder in Wasser, noch in Alkohol und sehr wenig in Aether löslich sind; sie schmelzen bei 80 — 100° und hinterlassen beim starken Erhitzen Kohle (Vogel's Bernsteincamphor). *J. L.*

Bernsteincamphor s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteincolophonium s. Bernstein, trockene Destillation.

Bernsteinfirniss s. Bernstein.

Bernsteinöl (*Oleum Succini*) wird bei der Bereitung der Bernsteinsäure, das heifst bei der trocknen Destillation des Bernsteins, erhalten. Es hat im rohen Zustande eine dunkelbraune, ins Grünliche ziehende Farbe und einen starken, unangenehmen Geruch. Nach der Rectification über frisch geglühte Holzkohle ist es blassgelb, fast wasserhell, dünnflüssig, von durchdringendem Geruch und scharfem brenzlich ätherischem Geschmack; es reagirt sauer, wird an der Luft braun und dickflüssig; ist wahrscheinlich kreosothaltig. Mit Salpetersäure bildet es ein orangefarbiges Harz, den **künstlichen Bisam**, welcher bereitet wird, indem man 1 Th. rectificirtes Bernsteinöl mit 3 Th. mäfsig concentrirter Salpetersäure mischt. Unter Erhitzen und Aufblähen bildet sich ein orangegelbes, weiches, zähes Harz, welches mit Wasser gut ausgewaschen wird. Es hat einen eigenthümlichen bisamartigen Geruch und liefert, in 8 Th. Weingeist gelöst, die früher officinelle, künstliche Bisamtinctur. — Das Bernsteinöl wird innerlich als Oelzucker oder in Weingeist und Aether gelöst gegeben; es ist Bestandtheil der *Aqua Luciae* (*Eau de Luce*); ein milchiges Gemenge von 1 Th. reinem Bernsteinöl, 24 Th. Alkohol und 96 Th. Salmiakgeist. *J. L.*

Bernsteinsäure, Bernsteinsalz (*Acidum succinicum, Sal Succini*).

Formel der wasserfreien Säure . .	$C_4 H_4 O_3$ . . . . Symbol	$\dot{S}$
» » sublimirten » . .	$2 C_4 H_4 O_3 + aq.$ »	$2 \dot{S} + aq.$
» des Hydrats	$C_4 H_4 O_3 + aq.$ »	$\dot{S} + aq.$

Digitized by Google

Zusammensetzung:

Wasserfreie S.		in 100 Theilen	Sublimirte S.		in 100 Theilen
C_4	305,74	48,48	C_8	611,48	44,51
H_4	24,96	3,96	H_{10}	62,39	4,54
O_3	300,00	47,56	O_7	700,00	50,95
	630,70	100,00		1373,87	100,00

Hydrat

		in 100 Theilen
C_4	305,74	41,14
H_6	37,43	5,04
O_4	400,00	53,82
	743,17	100,00

	Sublimirt		oder		Krystallisirt	
2 At. Säure	1261,40	91,82	1 At. Säure	630,70	84,87
1 » Wasser	112,47	8,18	1 » Wasser	112,47	15,13
	1373,87	100,00		743,17	100,00

Die Bernsteinsäure war schon im 16ten Jahrhundert bekannt. Sie ist in dem Bernstein fertig gebildet vorhanden und entsteht auf künstlichem Wege durch Oxydation von Talg- und Margarinsäure vermittelst Salpeteräure (Bromeis). Chevalier erhielt aus altem, sehr sauer reagirendem *Oleum Cumini*, durch Behandlung mit Bleioxyd und Zersetzung des gebildeten Bleisalzes eine in Wasser leichtlösliche, sublimirbare Säure, welche er für Bernsteinsäure hielt. Auch soll diese Säure nach Unverdorben, Lecanu und Serbat in dem Harze einiger Coniferen vorkommen.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure werden die flüssigen Producte der trockenen Destillation des Bernsteins mit den festen, die sich in den ersteren lösen, zusammengebracht durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter von dem beigemischten, brenzlichen Oele befreit, sodann zur Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle (welche zum pharmazeutischen Gebrauche dienen) sind gelb gefärbt; sie werden zur weiteren Reinigung scharf getrocknet und in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Retorte einer raschen Destillation unterworfen. Im Anfange geht Wasser und ein bräunlich gefärbtes Oel über, später kommt farblose, oder kaum gelblich gefärbte Säure, zuletzt bleibt, von den beigemischten Unreinigkeiten, etwas Kohle. Die destillirte Säure wird zum zweiten Male in Wasser umkrystallisirt. Man kann auch eine braun oder gelb gefärbte Säure durch Behandlung ihrer wässrigen Auflösung mit Kohle oder Chlorgas farblos und rein erhalten, oder man zerlegt ihr Bleisalz durch Schwefelwasserstoffsäure, in welchem Fall das Schwefelblei als Entfärbungsmittel dient. Die bei der Darstellung der Korksäure, aus Talg- oder Margarinsäure mit Salpetersäure, erhaltene Mutterlauge enthält Bernsteinsäure, verunreinigt durch Korksäure. Sie wird mit dem erhaltenen Waschwasser der Korksäure bis zur Krystallisation abgedampft, die erhaltenen getrockneten Krystalle durch Behandlung mit kaltem Aether, welcher die Korksäure leicht, die Bernsteinsäure nur wenig löst, und durch Sublimation gereinigt.

Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in geruch- und farblosen Blättern oder Tafeln, oder in dreiseitigen oder rechtwinkligen Prismen mit

Digitized by Google

aufgesetzten Octaëderflächen; sein spec. Gew. ist 1,55. Es besitzt einen sauren, etwas erwärmenden Geschmack und ist ohne Rückstand flüchtig; das gefärbte, unreine Hydrat hinterlässt Kohle. Unterwirft man es bei gelinder Wärme der Sublimation, so krystallisirt es in schneeweifsen Nadeln, welche auf 2 Aeq. wasserfreier Säure nur 1 Aeq. Wasser enthalten. Destillirt man es in einer Retorte wiederholt und zwar so lange, bis sich in dem Retortenhalse kein Wasser mehr verdichtet, so erhält man es wasserfrei. Durch Krystallisation aus Wasser nimmt es das Wasser wieder auf. Das Bernsteinsäurehydrat löst sich in 2 Th. kochendem und in 5Th. kaltem Wasser, es ist ferner löslich in Aether und in Alkohol; es schmilzt bei 180° und verliert bei 140° (bei welcher Temperatur es sublimirt) die Hälfte seines Wassergehaltes; es siedet bei 235° (d'Arcet). Die sublimirte Säure schmilzt bei 160° und siedet bei 242°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 145° und siedet bei 250° (d'Arcet). Die wasserfreie Säure nimmt beim Schmelzen trocknes Ammoniakgas auf und verwandelt sich in Bisuccinamid (s. d. Art.), löst sich leichter in Alkohol und Aether, als das Hydrat; durch Chlor und Salpetersäure erleidet das Bernsteinsäurehydrat keine bemerkliche Veränderung. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein erhält man Kohlensäure und Essigsäure (?). Mit Kalihydrat geschmolzen erhält man Oxalsäure.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäurehydrat, so verbinden sich beide; es entsteht Schwefelsäurehydrat und eine neue Säure, deren Bleisalz nach der Formel $C_8H_4S_2O_{10} + 4\,PbO$, das Barytsalz nach der Formel $C_8H_4S_2O_{10} + \left.\begin{matrix}3\,BaO\\aq\end{matrix}\right\}$ zusammengesetzt ist. Die Säure in diesen Salzen ist hiernach entstanden, indem bei der Vereinigung von 2 At. Schwefelsäure mit 1 At. Bernsteinsäure, $C_8H_6O_5$, die Bestandtheile von 1 Atom Wasser ersetzbar geworden sind durch Bleioxyd. (s. Bernsteinunterschwefelsäure).

Zum medicinischen Gebrauch darf die Bernsteinsäure nicht völlig von Bernsteinöl befreit seyn, indem ihre Wirksamkeit mit von diesem abhängt, doch darf auch nicht zuviel damit vermengt seyn; sie muss den Gehalt desselben durch den Geruch zu erkennen geben, übrigens aber fast weifs oder nur gelb, nicht braun gefärbt seyn. *J. L.*

Bernsteinsaure Salze. — Ueber die Constitution der bernsteinsauren Salze herrscht einige Unsicherheit. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist in den Salzen der Bernsteinsäure das Hydratwasser derselben durch 1 Aeq. Metalloxyd vertreten, wornach die allgemeine Formel der Salze $\bar{S} + MO$ wäre; allein neuere Untersuchungen von Fehling scheinen zu beweisen, dass die Bernsteinsäure eine dreibasische Säure ist, zusammengesetzt nach der Formel $C_8H_6O_5 + 3\,aq$. Die Analyse des bei 22° getrockneten basisch bernsteinsauren Bleioxyds führte ihn nämlich zur Formel $C_8H_6O_5 + 3\,PbO$, in welcher also noch ein Atom Wasser der seither als wasserfrei angesehenen Säure durch 1 At. Bleioxyd vertreten ist. Nach Fehling ist die Constitution der Bernsteinsäure-Verbindungen folgende:

$C_8H_6O_5 + AdH_4O$	kryst. Succinamid (ähnlich dem metaphosphorsauren Ammoniak).
$C_8H_6O_5 + 3\,PbO$	basisches Bleisalz.
$C_8H_6O_5 + \left.\begin{matrix}2\,PbO\\aq.\end{matrix}\right\}$	gewöhnliches Bleisalz.

Digitized by Google

$C_8H_6O_5 + 2\,AdH_4O$ aq. } Ammoniaksalz.

$C_8H_6O_5 + 2\,AgO$ aq. } Silbersalz.

Durch trockene Destillation werden alle bernsteinsauren Salze mit metallischer Basis zersetzt.

Zusammensetzung einiger bernsteinsauren Salze.

Formel:	Atomgewicht.	Säure.	Base.
$\bar{S}N_2H_8O$	957,66	65,86	34,14
$\bar{S}AeO$	1098,85	57,41	42,59
$\bar{S}AgO$	2082,32	30,29	69,71
$\bar{S}BaO$	1587,59	39,73	60,27
$\bar{S}CaO$	986,73	63,92	36,08
$3\bar{S},Fe_2O_3$	2870,54	65,92	34,08
$\bar{S}KO$	1220,63	51,67	48,33
$\bar{S}NaO$	1021,61	61,74	38,26
$\bar{S}PbO$	2025,21	31,14	68,86
$\bar{S}ZnO$	1133,94	55,62	44,38.

Bernsteinsaures Ammoniak ist im flüchtigen Zustande als Arzneimittel (bernsteinsäurehaltiger Hirschhorngeist, *Liquor cornu cervi succinatus*) gebräuchlich. Das zum medicinischen Gebrauche erhält man durch Neutralisiren der Bernsteinsäure durch Hirschhorngeist; die Bernsteinsäure darf in keinem Falle vorherrschen. Reines bernsteinsaures Ammoniak erhält man durch Neutralisation der farblosen reinen Säure mit ätzendem oder kohlensaurem Ammoniak. Die neutrale Auflösung wird beim Abdampfen sauer und liefert luftbeständige, sublimirbare Krystalle. — Das neutrale bernsteinsaure Ammoniak dient in der Analyse zur Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul und anderen Metalloxyden; Bedingung zur vollkommenen Scheidung ist, dass das Fällungsmittel und die zu fällende Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, weil man sonst als Niederschlag ein bernsteinsaures Eisenoxyd erhält, welches sich beim Auswaschen wieder löst. Salpetersaures Natron hindert die Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds.

Bernsteinsaures Aethyloxyd, $\bar{S}$, Ae O (d'Arcet.) — Bei der Sättigung einer alkoholischen Auflösung von Bernsteinsäurehydrat mit Chlorwasserstoffsäure scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und bei Zusatz von Wasser reines bernsteinsaures Aethyloxyd ab, was man durch Waschen mit Wasser u. s. w. reinigt. Es stellt eine farblose, ölartige, leichtflüssige Flüssigkeit dar von 1,036 spec. Gew. im flüssigen und 6,06 im gasförmigen Zustande; es besitzt einen scharfen brennenden Geschmack und einen schwachen aromatischen Geruch; es siedet bei 214° (d'Arcet). Durch Chlor und flüssiges Ammoniak wird dieser Aether zersetzt; mit letzterem zusammengebracht, entsteht Succinamid (s. d. A.) und Alkohol.

Die bernsteinsauren fixen Alkalien sind leicht löslich, krystallisirbar; die Verbindungen der Säure mit alkalischen Erden sind schwerer löslich. Mit Bleioxyd bildet die Bernsteinsäure ein sogenanntes neutrales, $\bar{S}$, PbO, und ein basisches Salz, beide unlöslich in neutralen Flüssigkeiten; mit Silberoxyd ein weifses krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, $\bar{S}$, AgO. — Zinksalze werden durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt; in Manganoxydul-, Kupferoxyd-, Kobaltoxydul- und Nickeloxydsalzen

Digitized by

bringen bernsteinsaure Alkalien keinen Niederschlag hervor. — Die mit Ammoniak neutralisirte wasserfreie Säure d'Arcet's fällt die Bleisalze nicht. *J. L.*

Bernsteinunterschwefelsäure. — Von Fehling entdeckt und untersucht.

Formel der krystall. Säure:	$C_8H_4O_5, S_2O_5 + 8\,H_2O$. (?)
» des Hydrats	$C_8H_4O_5, S_2O_5 + 4H_2O$.
» d. Säure im 4bas. Bleisalz	$C_8H_4O_5, S_2O_5$.

Entsteht, ähnlich der Benzoëunterschwefelsäure, durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Bernsteinsäure. — Leitet man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure über Bernsteinsäure, wobei Abkühlung nöthig ist, da die Absorption unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht, so bildet sich eine braune, zähe, durchsichtige Masse, ohne dass, bei Anwendung von reiner Bernsteinsäure, schweflige Säure frei wird. Enthält die Bernsteinsäure empyreumatisches Oel, so wird allerdings schweflige Säure gebildet und die Masse wird fast ganz schwarz und undurchsichtig. Beim Verdünnen der Masse mit Wasser scheidet sich häufig der gröfste Theil der Bernsteinsäure wieder unverändert ab; man verhindert dies entweder durch 24stündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen der Masse auf 40 — 50°.

Der Auflösung setzt man, zur Entfernung der Schwefelsäure, kohlensauren Baryt oder kohlensaures Bleioxyd zu, bis die Flüssigkeit Chlorbarium oder salpetersauren Baryt nicht mehr fällt, schlägt das Filtrat mit essigsaurem Baryt oder -Bleioxyd nieder und zerlegt (in letzterem Falle) das wohlausgewaschene Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff. Man kann auch die Flüssigkeit vorher mit Ammoniak neutralisiren; bei der Darstellung des Bleisalzes muss die Flüssigkeit immer etwas sauer bleiben, um etwa noch unzersetzte Bernsteinsäure aufgelöst zu halten.

Durch Verdampfen des farblosen Filtrats im luftleeren Raume (nicht im Wasserbade) erhält man einen Syrup, aus dem sich die Bernsteinunterschwefelsäure nach und nach in warzenförmigen, nicht völlig trocken zu erhaltenden, aus der Luft Feuchtigkeit anziehenden Krystallen abscheidet, welche nach einer approximativen Analyse 8 Atome Wasser enthalten.

Die Bernsteinunterschwefelsäure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schmeckt stark sauer, verbreitet beim Erhitzen nicht die erstickenden Dämpfe der Bernsteinsäure und zersetzt sich unter Rücklassung einer schwer verbrennlichen Kohle. Sie neutralisirt die Basen vollständig und treibt die Essigsäure aus ihren Salzen aus.

Bei der Bildung der Bernsteinunterschwefelsäure haben sich, wenn man die Bernsteinsäure $= C_4H_4O_3 + H_2O$ betrachtet, 2 At. der letzteren mit 2 At. Schwefelsäure so zersetzt, dass von 2 At. $= C_8H_8O_6$, 1 Aeq. Wasserstoff an 1 Aeq. Sauerstoff der Schwefelsäure trat, wodurch diese in Unterschwefelsäure verwandelt wird; das gebildete Wasser verbindet sich dann nebst den 2 At. basischen Wassers der Bernsteinsäure und einem vierten At., das aus den Elementen der Bernsteinsäure entstand, mit der wasserfreien Säure als basisches Wasser; nämlich: $2\,(C_4H_4O_3 + H_2O) + 2\,SO_3 = C_8H_4O_5 + S_2O_5 + 4H_2O$. Einfacher wird diese Zersetzung, wenn das Atomgewicht der Bernsteinsäure $= C_8H_6O_5 + 3\,H_2O$ angenommen wird; es verbindet sich dann 1 At. Bernstein-

Digitized by Google

säure mit 2 At. Schwefelsäure; aus 1 Aeq. Wasserstoff der ersteren und 1 Aeq. Sauerstoff der letzteren entsteht Wasser, was sich den 3 At. Hydratwasser der Bernsteinsäure hinzuaddirt:

$$C_8H_6O_3 + 3H_2O + 2SO_3 = C_8H_4O_5 + S_2O_5 + 4H_2O.$$

Die Bildungsweise ist dann dieselbe, wie die der Benzoëunterschwefelsäure:

$$C_{14}H_{10}O_3 + H_2O + 2SO_3 = C_{14}H_8O_3 + S_2O_5 + 2H_2O.$$

J. L.

Bernsteinunterschwefelsaure Salze. — In den Bernsteinunterschwefelsauren Salzen variirt die Anzahl der Aequivalente von fixen Basen von 1 bis 4; die Summe der Aequivalente von Wasser und fixer Basis ist in den trocknen Salzen immer = 4. Dies macht es wahrscheinlich, dass das Hydrat 4 At. Wasser enthält. Beim Erhitzen der bernsteinunterschwefelsauren Alkalien bleibt ein Gemenge vom schwefelsaurem und schwefligsaurem Alkali. — Die nachfolgenden Salze sind von Fehling untersucht worden.

Bernsteinunterschwefelsaures Ammoniak. Das in gelinder Wärme getrocknete Salz hat folgende, der Formel $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3N_2H_8O + 3H_2O$ entsprechende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	18,21	18,19
34 »	Wasserstoff	212,15	6,31	6,34
11 »	Sauerstoff	1100,00		
1 »	Unterschwefelsäure	902,32	75,48	75,47
6 »	Stickstoff	531,12		
		3357,07	100,00	100,00.

Das Salz erhält man, wenn eine syrupdicke Auflösung der Säure unter eine Glocke mit Ammoniak gebracht und sie dann noch längere Zeit der Einwirkung des Gases ausgesetzt wird, als eine feste, krystallinische, fast trockene Masse, die im Vacuum ganz trocken wird und eine schwach saure Reaktion annimmt.

Bernsteinunterschwefelsaures Kali. — Versetzt man die Bernsteinunterschwefelsäure mit so viel kohlensaurem Kali, dass die Flüssigkeit neutral oder nur schwach alkalisch reagirt, bringt dann die Lauge unter der Luftpumpe zur Syrupsconsistenz, so erhält man nach mehreren Tagen nur wenige, zerfliefsliche Krystalle; setzt man aber nachher der Lauge noch etwas Säure zu, so erstarrt sie zu einem krystallinischen Brei, aus dem das Salz durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist. Es zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne aber zu zerfliefsen; in absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich, in 80procentigem Weingeist nur wenig, in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Es enthält 6 Atome Wasser, von denen 2 Atome im Vacuo über Schwefelsäure, 3 weitere Atome aber bei 100° ausgetrieben werden können. Ein zuerst unter der Luftpumpe und dann in gelinder Wärme getrocknetes Salz hatte folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

			Berechnet.	Gefunden.		
				I.	II.	III.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	14,7	14,99	—	—
10 »	Wasserstoff	62,40	1,5	1,68	—	—
8 »	Sauerstoff	800,00	41,3	42,23	—	—
1 »	Unterschwefelsäure	902,32				
3 »	Kali	1769,73	42,5	41,50	40,50	41,99.
		4145,93	100,0	100,00.		

$= C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3KO + 3H_2O.$

Versetzt man das eben beschriebene Kalisalz mit noch mehr Säure, so erhält man ein leichter krystallisirendes, 2 At. fixer Basis enthaltendes Salz, das in kochendem Wasser fast in allen Verhältnissen löslich und luftbeständig ist; es reagirt saurer als das dreibasische Salz und hat die Formel $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 2KO + 6H_2O$, nämlich:

			Berechnet.	Gefunden.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	15,75	15,66
16 »	Wasserstoff	99,84	2,56	2,67
11 »	Sauerstoff	1100,00	51,39	51,74
1 »	Unterschwefelsäure	902,32		
2 »	Kali	1179,82	30,30	29,93
		3893,46	100,00	100,00.

Unter der Luftpumpe verliert dieses Salz 1 At. und bei wenig erhöhter Temperatur noch 1 At. Wasser. Es hat dann folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	16,66	15,71
12 »	Wasserstoff	74,88	2,04	2,17
9 »	Sauerstoff	900,00	24,55	25,73
1 »	Unterschwefelsäure	902,32	24,59	24,30
2 »	Kali	1179,82	32,16	32,09
		3668,50	100,00	100,00.

Bei 100° verliert das Salz mit 6 At. Wasser 11,1 Proc. = 4 At. Wasser. — Beim Erhitzen hinterläst es ein Gemenge von schwefelsaurem und schwefligsaurem Kali.

Bernsteinunterschwefelsaures Natron. — Durch Zersetzung von bernsteinunterschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Natron und Behandeln der getrockneten Masse mit Weingeist erhält man ein in Wasser und gewöhnlichem Weingeist leichtlösliches, aber schwieriger krystallisirbares Salz als die Kalisalze.

Bernsteinunterschwefelsaurer Baryt. — Essigsaurer Baryt wird durch freie Bernsteinunterschwefelsäure gefällt, Chlorbarium und salpetersaurer Baryt nur durch ihre Salze; der feuchte Niederschlag ist nur in einem grofsen Ueberschuss von Essigsäure, leicht aber in Salpeter- und Salzsäure löslich. Das bei 100° getrocknete Salz hat die Formel $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3BaO + H_2O$ und enthält:

Digitized by Google

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
8 At.	Kohlenstoff	611,485	12,175	33,376	11,998
6 »	Wasserstoff	37,438	0,745	0,961	0,931
6 »	Sauerstoff	600,000	11,951	12,865	12,149
1 »	Unterschwefelsäure	902,320	17,967	17,980	17,943
3 »	Baryt	2870,640	57,162	56,818	56,979
		4021,883	100,000	100,000	100,000

Das Salz löst sich in überschüssiger Bernsteinunterschwefelsäure; beim Verdampfen erhält man Krystalle, die 1 Atom Baryt zu enthalten scheinen.

Bernsteinunterschwefelsaurer Kalk. — Kohlensaurer Kalk löst sich schon in der Kälte leicht in Bernsteinunterschwefelsäure auf, doch bleibt die Flüssigkeit sauer. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist, nicht krystallisirbar. Es hat bei 100° getrocknet die Formel $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 2\,CaO + 2\,H_2O$; gefunden wurde 24,6 Proc. Kalk; die Rechnung verlangt 23,9 Proc.

Bernsteinunterschwefelsaure Talkerde ist nicht krystallisirbar.

Bernsteinunterschwefelsaures Bleioxyd. Fällt man die saure Flüssigkeit, aus welcher durch kohlensaures Bleioxyd die freie Schwefelsäure entfernt wurde, unmittelbar mit essigsaurem Bleioxyd, so erhält man ein Salz mit 3 At. Bleioxyd; versetzt man die saure Flüssigkeit vorher mit Ammoniak, so dass sie noch deutlich sauer reagirt, so schlägt sich ein Salz mit 4 At. Oxyd nieder. Neutralisirt man das dreibasische Kalisalz vollkommen mit Ammoniak und fällt mit essigsaurem Bleioxyd, so reagirt die überstehende Flüssigkeit deutlich sauer.

Diese Niederschläge sind im reinen Zustande weifs, zuweilen mit einem Stich ins Gelbe, unlöslich in Essigsäure. Dem vierbasischen Salz wird beim Kochen mit Essigsäure 1 At. Bleioxyd entzogen. Selbst in einem grofsen Ueberschuss von Essigsäure ist das Bleisalz unlöslich; setzt man aber Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit vollkommen klar; durch überschüssiges Ammoniak wird das Salz wieder gefällt. In Salpeter- und Salzsäure und auch in freier Bernsteinunterschwefelsäure sind sie ziemlich leicht löslich.

Das an der Luft getrocknete dreibasische Salz hat folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.	Gefunden.	
8 At.	Kohlenstoff	611,48	9,164	8,683	—
12 »	Wasserstoff	74,88	1,122	1,259	—
9 »	Sauerstoff	900,00	27,014	27,745	—
1 »	Unterschwefelsäure	902,32			
3 »	Bleioxyd	4183,50	62,700	62,313	61,675.
		6672,18	100,000	100,000.	

$= C_8H_4O_5, S_2O_5 + 3\,PbO + 4\,H_2O$. — Bei 100° verliert dieses Salz 3 At. Wasser.

Das vierbasische Bleisalz enthält im lufttrockenen Zustande 4 At. Wasser, die es noch unter 100° verliert; gefunden wurden 5,54 Proc.; berechnet 5,57 Proc. Wasser. Das trockne Salz, $C_8H_4O_5, S_2O_5 + 4PbO$, hat folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

			Berechnet.	Gefunden.	
				I.	II.
8 At.	Kohlenstoff	611,48	8,027	8,090	7,541
4 »	Wasserstoff	24,96	0,328	0,504	0,493
5 »	Sauerstoff	500,00	18,422	18,138	18,256
1 »	Unterschwefelsäure	902,32			
4 »	Bleioxyd	5578,00	73,233	73,268	73,710
		7616,76	100,000	100,000	100,000.

Mangan-, Eisen-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelsalze werden durch bernsteinunterschwefelsaures Kali nicht gefällt. Die freie Säure fällt salpetersaures Silberoxyd nicht, mit Ammoniak bildet sich weifses, unlösliches, bernsteinunterschwefelsaures Silberoxyd, welches durch Auswaschen, indem es dunkelgrün wird, sich vollkommen zersetzt. *J. L.*

Berthierit (Haidingerit), ein im Aeufseren dem Grauspiefsglanzerz ähnliches Fossil, von faseriger Structur, dunkelstahlgrauer Farbe, dessen Varietäten jedoch einige Unterschiede zeigen. Es ist ein Eisenhyposulfantimonit von verschiedenen Sättigungsgraden; so ist der Berthierit von Chazelles in Auvergne $= 3\,FeS + 2\,Sb_2S_3$; der von Anglar im Depart. de la Creuse, so wie der von Bräunsdorf $= FeS + Sb_2S_3$; der von Martouret bei Chazelles $= 3\,FeS + 4\,Sb_2S_3$. *R.*

Berührungs-Electricität s. **Electricität durch Berührung.**

Beryll (Smaragd), ein in Formen des sechsgliedrigen Systems krystallisirendes Fossil, von vorherrschend bläulich grüner Farbe und einem spec. Gew. $= 2{,}7$, dessen blättriger Bruch vorzugsweise der geraden Endfläche entspricht. Vor dem Löthrohre schmilzt er kaum. Er ist ein Silicat von Thonerde und Beryllerde in einem solchen Verhältnisse, dass die Thonerde doppelt, und die Kieselsäure acht Mal so viel Sauerstoff enthält als die Beryllerde, in Folge dessen er durch die Formel $(Be_2O_3 + 4\,SiO_3) + 2\,(Al_2O_3 + 2\,SiO_3)$ bezeichnet wird. Sollte die Kieselsäure neun Mal so viel Sauerstoff ale die Beryllerde enthalten, so würde die höchst einfache Formel $(Be_2O_3 + 3\,SiO_3) + 2\,(Al_2O_3 + 3\,SiO_3)$ richtig seyn. Sie erfordert 1,5 Procent mehr Kieselsäure, als **Berzelius** im B. fand. *R.*

Beryllerde, Glycin- oder Süfserde, Beryllium- oder Glycium-Oxyd, *Glucine* (von *γλυκυς*, süfs). Von **Vauquelin** entdeckt. Formel: G_2O_3.

Zusammensetzung (**Berzelius**):

2 At.	Beryllium	662,52	68,83
3 »	Sauerstoff	300,00	31,17
1 At.	Beryllerde	962,52	100,00.

Vorkommen: Im Beryll und Smaragd, im Euklas, Phenakit, Chrysoberyll, in manchen Gadoliniten, und in geringerer Menge in einigen anderen seltenen Mineralien.

Das geeignetste Material zur Darstellung der Beryllerde ist der gemeine Beryll, ein Doppelsilicat von Beryllerde und Thonerde, welches 13⅔ Procent Beryllerde enthält. Er wird höchst fein gepulvert und mit dem dreifachen Gewicht kohlensauren Kalis oder Natrons im Platintiegel zusammengeschmolzen; denn von Säuren wird er nicht zersetzt. Die ge-

Digitized by Google

schmolzene Masse wird in Salzsäure gelöst, vollständig, aber vorsichtig, zur Trockne verdunstet und wieder in Wasser gelöst, wobei die Kieselerde zurückbleibt. Die davon abfiltrirte Auflösung, welche Chlorberyllium und Chloraluminium nebst etwas Eisen enthält, wird durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag gut ausgewaschen und noch nass mit einer nicht zu concentrirten Auflösung von kohlensaurem Ammoniak digerirt, welche, in hinreichender Menge angewandt, alle Beryllerde auszieht. Die Flüssigkeit wird von der Thonerde abfiltrirt und in einem Kolben so lange gekocht, bis alles Ammoniaksalz verflüchtigt ist, wobei sich die Beryllerde als weifses, pulveriges, kohlensaures Salz abscheidet, aus welchem durch Glühen die Kohlensäure ausgetrieben wird. — C. Gmelin hat eine andere, schärfere Trennungsmethode angegeben. Das durch Ammoniak gefällte Gemenge wird mit kaustischer Kalilauge macerirt, worin sich Beryll- und Thonerde auflösen, mit Zurücklassung des Eisenoxyds, welches abfiltrirt wird. Die gehörig mit Wasser verdünnte alkalische Auflösung wird dann ungefähr eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten, wodurch sich die Beryllerde allein und vollständig niederschlägt. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. — Zur Aufschliefsung des Berylls kann man sich auch der concentrirten Flusssäure bedienen. Das sehr feine Mineral wird damit im bedeckten Platintiegel längere Zeit digerirt, wodurch es in Fluorkiesel-Beryllium und -Aluminium verwandelt wird; die Masse, die noch überschüssige Säure enthalten muss, wird zur Trockne verdunstet, mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und damit so lange digerirt, bis alle Kieselsäure als Fluorkieselgas weggegangen ist. Die schwefelsauren Salze werden dann in Wasser gelöst und wie oben behandelt. — Oder endlich, man glüht, wie bei der Darstellung des Aluminiumchlorids, ein inniges Gemenge von Beryllpulver und Kohle in einem Strome von Chlorgas. Das flüchtigere Chlorsilicium wird durch das überschüssige Gas weggeführt und man erhält ein Sublimat von Aluminium- und Beryllium-Chlorid, welches in Wasser aufgelöst und wie oben behandelt wird.

Die Beryllerde ist ein weifses, geschmackloses, im Wasser unlösliches Pulver, von 2,967 spec. Gewicht; beim Glühen nicht erhärtend, nur in der Flamme des Sauerstoffgasgebläses schmelzbar. Nach dem Glühen ist sie in kaustischer Kalilauge unlöslich, aber als Hydrat ist sie darin leicht löslich. Wird diese Auflösung mit Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt, so schlägt sich die Erde vollständig und frei von Kali nieder. Sie hat aber dann ihre Löslichkeit in kalter kaustischer Lauge ganz verloren. Dies ist nicht der Fall nach dem Kochen mit Ammoniak, worin sie unlöslich ist, oder mit Wasser. Eine Auflösung in sehr concentrirter Kalilauge trübt sich beim Erhitzen nicht. Als Hydrat ist sie ferner leicht löslich in kohlensaurem Ammoniak, so wie auch in den fixen kohlensauren Alkalien. Die durch Erhitzen aus Kalilauge gefällte ist in den kohlensauren Alkalien so gut wie unlöslich, aber leicht löslich in Säuren; daraus durch Ammoniak gefällt, ist sie nachher wieder in Kali löslich. Wird ihre verdünnte Auflösung in kohlensaurem Kali zum Sieden erhitzt, so schlägt sich die Erde fast vollständig und ebenfalls frei von Kali und Kohlensäure nieder, und dann ist sie in kaltem, kaustischem Kali löslich. Die Beryllerde wird also, durch Erhitzen aus ihrer Auflösung in kaustischem und in kohlensaurem Kali gefällt, in zweierlei Modificationen erhalten (C. Gmelin). Durch Erhitzen mit salpetersaurem Kobaltoxyd wird sie nicht blau. Hierdurch, so wie durch ihre Löslichkeit

Digitized by Google

in kohlensaurem Ammoniak und ihre Fällbarkeit aus kaustischer Kalilauge beim Erhitzen, unterscheidet sie sich von der Thonerde. *Wr.*

Beryllerdehydrat, wird erhalten durch Fällung von aufgelöstem Chlorberyllium mit überschüssigem Ammoniak. Voluminös, farblos, sehr ähnlich dem Thonerdehydrat, nach dem Trocknen vollkommen weifs, zieht Kohlensäure aus der Luft an. Enthält 48,3 Procent oder 8 Atome Wasser auf 1 Atom Beryllerde (Schaffgotsch). *Wr.*

Beryllium, Radical der Beryllerde, von Wr. zuerst dargestellt. Atomgewicht = 331, 26. Zeichen = G.

Die Reduction geschieht aus Berylliumchlorid durch Kalium, genau auf dieselbe Art, wie die des Aluminiums. Sie geht in einem Augenblicke und unter höchst starker Feuerentwicklung vor sich. Nach dem völligen Erkalten bringt man die geschmolzene graue Masse in eine grofse Menge Wassers, wobei sich das gebildete Chlorkalium auflöst, das Beryllium als ein schwarzgraues Pulver abscheidet, welches man abfiltrirt, auswäscht und trocknet.

In diesem Zustande bildet das Beryllium ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehn eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalles hat. Unter dem Polirstahle nimmt es dunkeln Metallglanz an. Es ist wahrscheinlich sehr strengflüssig, da es bei der heftigen Hitze, die im Moment seiner Reduction entsteht, keine Art von Zusammenhang annimmt. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder in der Luft, noch im Wasser, auch wenn dieses siedend ist. An der Luft bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit grofsem Glanze zu weifser Beryllerde. In Sauerstoffgas geschieht dies mit aufserordentlichem Glanz, ohne dass aber die entstehende Beryllerde dabei geschmolzen wird. Enthält das Metall Beryllerdehydrat beigemengt, wie es zufolge einer unvollständigen Reduction der Fall seyn kann, so entsteht bei seiner Verbrennung im Sauerstoffgase eine Flamme, vom Wasserstoffgas aus dem zersetzten Hydratwasser herrührend. In verdünnten Säuren löst sich das Beryllium unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf; in erwärmter concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefligsaurem Gase, in concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxydgas. Von kaustischer Kalilauge wird es unter Entwicklung von Wasserstoffgas aufgelöst; von Ammoniak wird es nicht angegriffen.

Das Beryllium vereinigt sich, meist unter lebhafter Feuererscheinung, mit Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsenik, wenn es mit diesen Körpern oder in ihrem Gase erhitzt wird. Die daraus entspringenden Verbindungen zersetzen sich mit Wasser unter Bildung von Beryllerde und Entwicklung der Wasserstoff-Verbindung des andern Körpers; entzündet sich beim Erhitzen in den Gasen von Chlor, Brom und Jod. Legirungen des Berylliums mit eigentlichen Metallen sind nicht bekannt, mit Ausnahme der des Eisens. *Wr.*

Berylliumbromid, Bromberyllium, $G_2 Br_6$. Beryllium entzündet sich beim Erhitzen in Bromgas. Das entstehende Bromid sublimirt sich in langen, farblosen Prismen, ist schmelzbar, flüchtich und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. *Wr.*

Berylliumchlorid, Chlorberyllium, $G_2 Cl_6$. Das wasserfreie wird, wie das Aluminiumchlorid, durch Glühen eines Gemenges von Beryllerde mit Kohlenpulver in einem Strom von trocknem Chlorgas erhalten (H. Rose). Theils sublimirt es sich in farblosen, dicht verwebten

Digitized by Google

Prismen, theils bildet es da, wo es der Hitze ausgesetzt war, eine feste, bräunliche Masse. Es ist leicht schmelzbar und sublimirbar, zerfliefst an der Luft und löst sich unter starker Erhitzung in Wasser auf. — Sättigt man Chlorwasserstoffsäure mit Beryllerde und verdunstet bei gelinder Wärme, so erhält man wasserhaltiges Berylliumchlorid als eine gummiähnliche Masse. Beim Glühen entwickelt es Chlorwasserstoff und hinterlässt Beryllerde. Mit überschüssiger Säure abgedampft, erhält man ein krystallisirtes, saures Salz, eine Verbindung von Berylliumchlorid mit Chlorwasserstoff. Es zerfliefst nicht, ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Wird die neutrale Lösung der Beryllerde in Salzsäure mit Beryllerdehydrat gekocht oder unvollständig durch Ammoniak gefällt, so entsteht ein in Wasser unlösliches basisches Salz, eine Verbindung des Chlorids mit dem Oxyd. *Wr.*

Berylliumeisen, von Stromeyer erhalten durch Schmelzen von Eisen mit Beryllerde und Kohle. Weifser und weniger geschmeidig als Eisen. Löst sich in Säuren, unter Bildung eines Eisen- und Berylliumsalzes auf. *Wr.*

Berylliumfluorid, Fluorberyllium, G_2F_6. Die wasserfreie Verbindung ist unbekannt; die wasserhaltige, durch Auflösen von Beryllerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen erhalten, ist eine gummiähnliche, durchsichtige, in Wasser höchst lösliche Masse; verliert bei 100° Wasser, wird milchweifs und bläht sich in stärkerer Hitze auf, bleibt aber noch in Wasser leichtlöslich. Im Glühen entweicht Säure, wenn nicht zuvor das Wasser vollständig ausgetrieben war (Berzelius). *Wr.*

Berylliumjodid, Jodberyllium, G_2I_6. Beryllium in Jodgas erhitzt, entzündet sich. Das Jodid sublimirt sich in farblosen, in Wasser leicht löslichen Prismen. *Wr.*

Beryllium-Kaliumflorür fällt beim Vermischen der beiden aufgelösten Salze in kleinen Schuppen nieder. In heifsem Wasser löslicher, als in kaltem (Berzelius). *Wr.*

Berylliumsalze. Die Affinität der Beryllerde zu den Säuren ist stärker, als die der Thonerde, schwächer als die der Talk- und Yttererde; aber im Kochen zersetzt das Hydrat die Ammoniaksalze. Die Berylliumsalze sind farblos, zum Theil krystallisirbar. Die löslichen schmecken süfs-zusammenziehend, daher der Name Glycin- oder Süfserde. Kaustische und kohlensaure Alkalien bewirken darin einen farblosen Niederschlag, löslich im Ueberschusse des Alkalis, mit Ausnahme des kaustischen Ammoniaks, worin er nicht löslich ist (siehe ferner Beryllerde). Eine warme Lösung eines Berylliumsalzes mit einer warmen Lösung von Fluorkalium vermischt, erzeugt beim Erkalten einen krystallinischen Niederschlag von Fluorberylliumkalium. Phosphorsaures Natron fällt aus den Berylliumsalzen weifse phosphorsaure Beryllerde; Ammoniumsulfhydrat fällt daraus Beryllerdehydrat; durch Oxalsäure und oxalsaure Salze werden sie nicht gefällt. *Wr.*

Berzeliit. So nennt Kühn ein in Langbanshytta bei Fohlun aufgefundenes Mineral, das nach seiner Analyse 23,22 Kalk, 15,68 Magnesia, 2,13 Manganoxydul und 58,51 Arsensäure enthält, und worauf sich die Formel $3\,CaO,\ 3\,MgO,\ 3\,MnO + As_2O_5$ berechnet. Es ist honiggelb bis schmutzig weifs, wachsglänzend, von 2,52 specif. Gew. und einer Härte zwischen 5 und 6. — Necker de Saussure nannte

Digitized by

ein zeolithartiges, nicht weiter untersuchtes Fossil von Galloro bei la Ricia, in der Nähe von Rom, Berzeline. *R.*

Beschlag wird der Ueberzug genannt, welchen man verschiedenen Geräthen, wie Tiegeln, Röhren, Retorten u. a. m. giebt, um sie vor der unmittelbaren Einwirkung des Feuers zu schützen. Zu Beschlägen verwendet man Gemenge von Thon (Lehm) mit Sand, welchem auch wohl Eisenfeile, Salz, Kälberhaare beigemischt werden, und die, mit Wasser oder Blut zu einem Brei angerührt, in dünnen Lagen auf die zu schützenden Gegenstände getragen werden. Nach dem Trocknen des Ueberzuges wird, wenn es erforderlich ist, noch ein zweiter oder dritter aufgetragen. Das Beschlagen ist besonders bei Glasgefäfsen zu empfehlen, mit welchen man bei hoher Temperatur auf freiem Feuer operirt, wie bei der Destillation der Schwefelsäure. Ein auch nur leiser Temperaturwechsel, z. B. Luftzug, welcher das Glas unmittelbar berührt, würde hinreichen, das Zerspringen desselben zu veranlassen.

Ein anderer Zweck des Beschlages ist der, Eisengeräthe vor der zerstörenden Einwirkung des Feuers zu schützen, wie namentlich bei der Darstellung des Kaliums aus eisernen Retorten. *J. L.*

Beschlag (Auswitterung, Ausblühung, Efflorescenz) nennt man ferner Ueberzüge von Krystallvegetationen, welche bei Destillationen und Sublimationen, vorzüglich aber dann enstehen, wenn an der Oberfläche eines Körpers Salzlösungen, mit Hinterlassung krystallinischer Bildungen, freiwillig verdampfen. Dies ist der Fall bei manchen Extrakten, bei der Vanille, welche sich mit Benzoësäure beschlägt. Ferner gehören hierher die Beschläge, welche man an Mauren in Höhlen, Alaunschieferfelsen u. a. O. m. wahrnimmt, die gemeinhin auch wohl Mauersalpeter und Aphronitrum genannt worden sind und meist aus schwefelsaurer Bittererde, Thonerde, Glaubersalz, Salpeter, kohlensaurem Natron bestehen. *J. L.*

Bestandtheile, ferne und nahe. Wenn Verbindungen aus mehr als aus zwei Elementen zusammengesetzt sind, so bieten sie, bei zweckmäfsiger Behandlung, ganz in der Regel die Erscheinung dar, dass sie nicht in diese Elemente zerfallen, sondern zuvörderst in andere Verbindungen, die wiederum eine oder manchmal mehre ähnliche Spaltungen erfahren müssen, ehe die Elemente gesondert erhalten werden. So zerfällt der kohlensaure Kalk, welcher die Elemente Calcium, Kohle, Sauerstoff enthält, beim Glühen nicht in diese, sondern in Calciumoxyd (Kalk) und Kohlensäure; der Alkohol, bei Behandlung mit Schwefelsäure, nicht in seine Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, sondern in Aether und Wasser. Diejenigen mehr oder weniger zusammengesetzten oder auch wohl einfachen Körper, in welche eine Verbindung am leichtesten zerlegt werden kann, und aus welcher sie sich auch, wenn sie unorganischen Ursprungs, in der Regel durch blofse Vermischung oder Zusammenbringung wieder herstellen lässt, nennt man die nahen Bestandtheile derselben, und wenn letztere zusammengesetzt sind, so heifsen deren Bestandtheile, seyen sie nun selbst wieder zusammengesetzt oder einfach, in Bezug auf die verwickelte Verbindung, die fernen Bestandtheile derselben. So sind Kohlensäure und Kalk die nahen Bestandtheile des kohlensauren Kalks; Calcium, Kohle und Sauerstoff die fernen. So einfach diese Ansicht scheint, so verwickelt und schwankend wird sie doch bei weiterer Verfolgung, da sie innig zusammenhängt mit den Vor-

Digitized by Google

stellungen über die innere Constitution zusammengesetzter Körper; Vorstellungen, denen, unserer Meinung nach, wie viel und wie heftig man sich auch in neuerer Zeit über sie gestritten haben mag, bis heute eine solide Grundlage abgeht. *P.*

Betulin, Birkenkampher. Von Lowitz entdeckt. Ein den Harzen sich anreihender Körper, der bis jetzt nur in der Epidermis der Birkenrinde gefunden worden ist. Formel: $C_{40}H_{60}O_3$.

Zusammensetzung (Hess):

		Gefunden.	Berechnet.
40 At. Kohlenstoff	3057,400	81,30	81,11
66 » Wasserstoff	411,823	10,99	10,92
3 » Sauerstoff	300,000	7,71	7,97
1 At. Betulin	= 3769,223	100,00	100,00.

Schon durch bloſses vorsichtiges Erhitzen der Birkenrinde über Kohlenfeuer kommt das Betulin als eine wollige Vegetation aus derselben hervor; allein man erhält auf diese Weise nur einen kleinen Theil. Eine vortheilhaftere Darstellungsmethode ist, dass man aus der wohl ausgetrockneten und zerschnittenen äuſsern Rinde mit siedendem Wasser zuerst die darin löslichen Bestandtheile entfernt, die Rinde dann wieder trocknet und nun das Betulin mit siedendem Alkohol auszieht. Beim Erkalten setzt es sich daraus ab; es wird abfiltrirt, ausgepresst, getrocknet, und durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Man soll 10 bis 12 Procent Betulin erhalten.

Das Betulin bildet keine regelmäſsigen Krystalle, sondern weiſse, warzenförmige Massen. Es ist geruch- und geschmacklos; es schmilzt bei 200° zu einem farblosen, klaren Liquidum, indem es den aromatischen Geruch der erhitzten Birkenrinde verbreitet. Nur in einem Luftstrome ist es ohne Zersetzung sublimirbar, und bildet dann eine auſserordentlich voluminöse, wollige Masse Es verbrennt mit leuchtender Flamme. Im Wasser ist es unlöslich. Es löst sich in 120 Th. kalten und 80 Th. siedenden Alkohols. Es ist ferner löslich in Aether und fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und Wasser scheidet es daraus, wie es scheint, wieder unverändert ab. Von kaustischen oder kohlensauren Alkalien wird es nicht aufgelöst. *Wr.*

Beudantit. Die von Levy mit diesem Namen bezeichnete Mineralsubstanz soll, nach Wollaston, nur Eisen- und Bleioxyd enthalten. *R.*

Bezetta (Schminkläppchen, Tournesol). Die rothen Schminkläppchen, *B. rubra*, sind durch ein Cochenilledekokt roth gefärbte linnene Lappen. Die blauen Schminkläppchen, *B. coerulea*, werden bereitet, indem man Leinwandläppchen in den Saft der *Crozophora tinctoria* (Tournesol-Pflanze) taucht, wovon sie eine grüne Farbe erhalten, die sich in Blau umändert, wenn sie in Kufen gebracht werden, auf deren Boden Kalk liegt, der mit Urin befeuchtet wird. Die Farbenänderung geschieht durch die Entwicklung von Ammoniak. *J. L.*

Bezoar. Kugelförmige Concretionen aus den Pansen verschiedener Wiederkäuer. Man unterscheidet: Orientalischen Bezoar, der sich bei dem Bezoarbock (*Capra Aegagrus*) und der Gazelle (*Antilope Dorcas*) findet. Erbsen- bis faustgroſse, kugelige oder ovale Stücke, die aus conzentrisch gelagerten dünnen Lamellen bestehen, die

Digitized by

einen fremden Kern einschliefsen; sie sind geruch- und geschmacklos; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure; löslich in Aetzkali mit brauner Farbe, beim Erhitzen verbreiten sie einen angenehmen Geruch, schmelzen nicht und verbrennen ohne Rückstand. Sie bestehen also gänzlich aus einem organischen Stoffe, der Aehnlichkeit hat mit dem Moderstoffe und von John Bezoarstoff genannt wurde. — Der occidentalische Bezoar kommt von der Kameelziege und dem Schafkamel. *Auchenia* (*camelus L.*) *Lama*, *A. Vicunna*. Der äufseren Beschaffenheit dem Vorhergehenden ziemlich ähnlich, besitzt er beim Erhitzen einen minder starken Geruch und besteht fast gröfstentheils aus phosphorsaurem Kalk und moderartiger Substanz. Der deutsche Bezoar, auch Gemskugeln, *Aegagropilae* genannt, kommt von der gemeinen Gemse (*Antilope Rupicapra*) und besteht aus verfilzten Pflanzenfasern und Thierhaaren, die mit einem lederartigen Ueberzuge von getrocknetem Schleim versehen sind. — *S.*

Bezoardicum animale. Veraltetes Medicament aus dem getrockneten Herzen und Leber der Viper (*Coluber berus*) bereitet. *S.*

Bibergeil. *Castoreum.* — Sondert sich bei dem gemeinen und dem amerikanischen Biber (*Castor Fiber L.* und *Castor americanus Fr. Cuv.*), und zwar bei beiden Geschlechtern in zwei zusammenhängenden Beuteln ab, die sich beim Männchen hinter der Vorhaut, beim Weibchen etwas oberhalb der Mündung der Scheide vorfinden. Die Beutel stehen mit zwei anderen sackartigen Behältern in Verbindung, die eine stark riechende, gelbbraune, ölige Flüssigkeit, das sogenannte Bibergeilfett einschliefsen. Man unterscheidet 1) russisches, moskowitisches oder sibirisches, 2) baierisches (beide von *C. Fiber*) und 3) amerikanisches, canadisches oder englisches Bibergeil (von *C. americanus*). Am geschätztesten ist das russische Bibergeil. Es kommt in festen, vollen, schwärzlichen oder schwärzlichbraunen, nicht mit Haaren besetzten, rundlichen, 3 — 5 Unzen schweren Beuteln vor, die eine mehr oder weniger gleichmäfsige, dichte, öfters im Innern kleine Höhlungen zeigende Masse enthalten. Diese Masse ist von dem papierdicken Zellgewebe durchzogen, bisweilen soll es jedoch auch fehlen, ohne dass daraus auf eine Verfälschung zu schliefsen sey. Bei vorsichtigem Einschneiden lassen sich von den russischen Beuteln mehre Häute abziehen. In ganz frischem Zustande ist das Bibergeil weich, von Salbenconsistenz, nach dem Trocknen fest, gelblichbraun oder röthlichbraun, etwas wachsglänzend. Es riecht eigenthümlich stark, schmeckt bitterlich, gewürzhaft, im Schlunde etwas beifsend, anhaltend. Mit Wasser bildet es einen blassbraunen, beim Erkalten hell bleibenden Auszug; beim Erhitzen schmilzt es theilweise unter Aufblähen. — Die Beutel des baierischen Bibergeils, welches an Güte mit dem russischen wetteifert, sind länglich oder rundlich, auch birnförmig, von oft bedeutender Gröfse. — Das amerikanische Bibergeil bildet kleinere, längere und schmälere Beutel als das russische, von 1 — 3 Unzen Gewicht; die Haut ist meist uneben, runzlich, dünner und lässt sich nicht in Schichten abziehen; der Geruch etwas schwächer. Oefters ist es noch mit den Fettbeuteln zusammenhängend. Die innere mit dem Zellgewebe durchzogene Masse ist der Farbe nach öfters verschieden, bald gelb ins graue und braune, bräunlichschwarz oder rothbraun, häufig harzglänzend. Es verhält sich beim Erhitzen dem

Digitized by Google

russischen Bibergeil analog; der wässerige Auszug ist fast ungefärbt, trübt sich beim Erkalten.

Nach den Analysen von Brandes hat das russische und canadische Bibergeil folgende Zusammensetzung:

	Canad. B.	Russisch. B.
Flüchtiges Oel	1,00 . .	2,00
Bibergeilharz	13,85 . .	58,60
Cholesterin	— . .	1,20
Castorin	0,33 . .	2,50
Albumin	0,05 . .	1,60
Leimartige Substanz	2,30 . .	2,00
In Alkohol u. Wasser lösl. Extract	0,20 . .	2,40
Kohlensaures Ammoniak . . .	0,82 . .	0,80
Phosphorsaurer Kalk	1,40 . .	1,40
Kohlensaurer Kalk	33,60 . .	2,60
Schwefelsaures Kali, Kalk und Bittererde	0,20 . .	—
Mit Kali ausgezogene leimähnliche Substanz	2,30 . .	8,40
Mit Kali ausgezogene, leimähnl. in Alkohol lösl. Substanz	— . .	1,60
Membranen, Haut u. s. w. . .	20,00 . .	3,30
Wasser und Verlust	22,83 . .	11,70

Das Bibergeil und zwar vorzugsweise das russische wird in der Medicin als inneres Heilmittel angewendet, wo es in Pulver und Pillenform, meistens aber in dem geistigen Auszuge (*Tinctura Castorei*) gegeben wird. — Der Verfälschung verdächtig sind solche Beutel, deren Inneres mit einer homogenen, nicht von Häuten durchzogenen, schwach bibergeilartig oder fremdartig riechenden Masse erfüllt ist; die innere Haut eines ächten Beutels muss ferner auf ihrer Aufsenseite mit vielen kleinen, silberglänzenden Schuppen bedeckt seyn und auch mit dem Zellgewebe fest zusammenhängen. — Es ist völlig unbekannt, welche Bestimmung das Castoreum in dem thierischen Haushalt des Bibers hat.

J. L.

Bibergeilharz, *Castoreum-Resinoid* (Brandes). Ist in der alkoholischen Auflösung des Bibergeils, woraus sich das Castorin (siehe diesen Artikel) abgesetzt hat, enthalten. Das fast zur Trockne verdampfte Filtrat wird mit kochendem Wasser vermischt, das gefällte Harz nach dem Auswaschen in kaltem Alkohol gelöst; nach dem Verdampfen des Alkohols bleibt es zurück. Es ist dunkelbraun, fast schwarz, von glänzendem Bruch, spröde, an der Luft unveränderlich, unlöslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser löst fast 1 Pct. auf, die Lösung trübt sich beim Erkalten. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser, stärker noch von Salzsäure gefällt; in Aether ist das Harz unlöslich. Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es in der Wärme, letztere unter Bildung einer krystallinischen Materie. Salzsäure färbt sich damit in der Wärme amethystroth, beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit. Essigsäure löst das Harz schon in der Kälte mit rothgelber Farbe; durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien, so wie von Ammoniak, wird es mit rother Farbe gelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Vermischt man eine alkoholische Auflösung des Harzes mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so fällt eine Verbin-

Digitized by Google

dung nieder, die 68,09 Bleioxyd enthält. Säuren scheiden das Harz aus seiner Verbindung mit Basen wieder ab. (Brandes.)

Bibergeilcamphor s. Castorin.

Bibergeilöl (*Oleum Castorei*). — Die Bibergeilsorten liefern bei der Destillation mit Wasser und mehrmaligem Cohobiren des Destillats über frisches Bibergeil ein blass-gelbes, dickflüssiges Oel, das leichter ist als Wasser, von durchdringendem Geruch nach Bibergeil, scharfem und bitterem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. — Nach Brandes enthält das canadische Bibergeil 1 Pct., das russische 2 Pct. dieses Oels. (S. Bibergeil.) *J. L.*

Bicolorin, der von Martius dem Schillerstoff ertheilte Name, weil eine sehr kleine Menge desselben in Wasser aufgelöst, der Flüssigkeit im durchscheinenden meistens eine gelbliche, und im reflektirten Licht eine violette oder blaue, in beiden Fällen nicht starke Färbung ertheilt. Kastner nannte denselben Stoff Polychrom. (Siehe *Schillerstoff* u. *Lieb. Annal. Bd.* 14. *p.* 189.) S.

Bienenwachs s. Wachs.

Bier. (*Bière, Beer*). Das Bier ist ein gegohrener Auszug aus gekeimtem Getreide, aus Malz. Die Darstellung des Biers wird das Bierbrauen genannt. Man unterscheidet Weifsbiere, Braunbiere, Flaschenbiere, Lagerbiere, obergähriges und untergähriges Bier.

Bei weitem die gröfsere Menge des Biers wird aus Gerste bereitet; Weizen nimmt man nur zu einigen besondern Sorten Bier oder als Zusatz zu Gerste.

Der ganze Brauprocess zerfällt in drei, von einander sehr verschiedene Operationen und Processe, nämlich: die Bereitung des Malzes, die Darstellung der Würze und die Gährung der Würze.

Die erste dieser drei Operationen, die Bereitung des Malzes, ist in dem Artikel Malz ausführlich abgehandelt und es kann daher ganz auf diesen Artikel verwiesen werden. Das Getreide muss für die Benutzung zum Bierbrauen in Malz verwandelt werden, um in demselben das Diastas zu erzeugen (s. dieses).

Man verwendet zum Bierbrauen theils Luftmalz, theils Darrmalz, das erstere nemlich zu Weifsbieren, das letztere zu Braunbieren.

Das Malz muss zerkleinert, es muss geschroten werden.

Die Zerkleinerung kann entweder durch die Steine einer gewöhnlichen Mahlmühle oder aber durch eiserne Walzen bewerkstelligt werden. Der gehörige Grad der Zerkleinerung ist hiebei von grofser Wichtigkeit. Zu stark zerkleinertes Malz lässt sich mit Wasser schlecht verarbeiten, setzt sich im Meischbottiche sehr fest und entlässt die Würze nur schwierig. Es ist am besten, wenn der Mehlkörper in ein feines Pulver verwandelt, die Hülse aber nur gespalten wird. Dies erreicht man durch Quetschwalzen, selbst bei trocknem Malze, sehr leicht; bei dem Schroten zwischen Mühlsteinen muss man aber die Hülse vorher dadurch zäher machen, dass man das Malz, 12 bis 24 Stunden vor dem Schroten, mit etwas Wasser besprengt (es netzt) und dann öfters umsticht.

Darstellung der Würze; Meischprocess. Um aus dem Malzschrote einen möglichst zuckerreichen Auszug (Würze) zu erhalten, muss dasselbe dem Meischprocesse unterworfen werden. Das Diastas, welches sich beim Malzen des Getreides gebildet hat, besitzt bekanntlich die Eigenschaft, das Stärkemehl in Gummi und Zucker zu verwandeln, wenn

Digitized by Google

es mit demselben und mit Wasser bis über 60° C. erhitzt wird (siehe Amidon Seite 309). Steigert man die Temperatur nicht über 75° C., so entsteht vorzugsweise Stärkezucker; erhitzt man stärker, so bildet sich vorzüglich Stärkegummi. Die anhaltende Behandlung des Malzschrotes mit Wasser bei der Temperatur, bei welcher das Stärkemehl sich in Zucker und Gummi verwandeln kann, wird das Meischen genannt. In den meisten Bierbrauereien wird durch das zu starke Erhitzen, durch ein eigentliches Rösten, alles in dem Malze gebildete Diastas zerstört und unwirksam gemacht, so dass das Meischen nicht wie es eigentlich seyn sollte, eine Vollendung der Zuckerbildung, sondern nur eine vorläufige Aufschliefsung der löslichen Theile des Malzes bezweckt.

Das Meischen wird entweder im Meischbottiche allein, bei einer Temperatur von ohngefähr 62 bis 72° C. ausgeführt, oder man kocht abwechselnd einen Theil der Meische in der Braupfanne und bringt diesen kochenden Theil zu dem in dem Meischbottiche gebliebenen Theile, wodurch die Temperatur desselben zuletzt auf 75 bis 82° C. erhoben wird. Das erstgenannte Meischverfahren ist dasjenige, welches in England befolgt wird und welches bis vor nicht langer Zeit auch allgemein im nördlichen Deutschlande befolgt wurde; das zweitgenannte Meischverfahren wurde früher vorzugsweise in Baiern angewandt, verbreitet sich jetzt aber mit den sogenannten baierischen Bieren immer mehr. Jenes mag zuerst betrachtet werden. Der Meischbottich ist gewöhnlich zugleich auch der Seihbottich, das heifst, er hat einige Zoll über dem gewöhnlichen Boden einen Seihboden. In den Meischbottich wird so viel Wasser gebracht, dass dasselbe über den Seihboden zu stehen kommt. Die Temperatur dieses Wassers (des Einteigwassers) kann im Sommer ohngefähr 45° C., im Winter 60° C. betragen; die Menge desselben richtet sich nach der Menge des einzumeischenden Malzschrotes, sie muss nämlich hinreichend seyn, um mit dem Malzschrote einen ziemlich steifen Brei zu bilden. In das Einteigwasser wird nach und nach, unter unausgesetztem Durcharbeiten mit den Meischhölzern, das auf dem Rande des Meischbottichs in Säcken bereit liegende Malzschrot geschüttet. Diese Operation wird das Einteigen genannt; sie hat vorzüglich den Zweck, das trockene Malzschrot ganz gleichförmig mit Wasser anzufeuchten, damit es sich später schnell und leicht mit dem Meischwasser vermischen lasse. Die eingeteigte Masse bleibt ohngefähr eine halbe Stunde stehen, dann schreitet man zu dem eigentlichen Meischen, man macht den ersten Guss. Es wird das in der Braupfanne zum Sieden erhitzte Meischwasser zu dem eingeteigten Malzschrote in solcher Menge gebracht, dass die Temperatur desselben auf ohngefähr 66° C. kommt, und hierauf die Masse sehr anhaltend und stark durchgearbeitet. Die Umwandlung des Stärkemehls in Stärkezucker erfolgt aber nicht plötzlich; es bildet sich zwar sehr schnell Stärkegummi, aber erst bei fortgesezter Digestion geht dies in Stärkezucker über. Gleichwohl darf die Meische im Meischbottiche nicht sehr lange Zeit verweilen, um die Zuckerbildung möglichst vollständig zu machen; es würde dadurch die Haltbarkeit des daraus dargestellten Bieres gefährdet. Wenn nämlich eine Masse, welche Stärkezucker, Stärkegummi, Stärkemehl und stickstoffhaltige Substanzen enthält, längere Zeit bei einer Temperatur von ohngefähr 40° bis 75° C. sich selbst überlassen stehen bleibt, so erfolgt in derselben derjenige Zersetzungsprocess, welchen man wohl die schleimige Gährung genannt hat und welcher unter andern von der Bildung einer eigenthümlichen Säure, der Milchsäure,

Digitized by

begleitet ist. Das Sauerwerden des Stärkekleisters ist ein sehr bekanntes Beispiel der Bildung dieser Säure. Die im Meischbottiche befindliche Meische ist eine Masse der angeführten Art, und es erfolgt in derselben nach einiger Zeit der erwähnte Zersetzungsprocess; die Meische wird, wie man sagt, trebersauer oder seihsauer. Die Folge der Bildung der Milchsäure ist, dass in der Bierwürze eine beträchtliche Menge von Kleber zurückbleibt, da diese Säure, wie die Essigsäure, ein vorzügliches Auflösungsmittel für denselben abgiebt. Diese beträchtliche Menge von Kleber, welche man bei der Darstellung der Presshefe in den Branntweinbrennereien durch langes Stehenlassen der Meische absichtlich in Auflösung bringt, weil sich dieselbe als Ferment zum gröfsten Theil ausscheidet, kann doch aber durch die bestgeleitete Gährung nicht vollständig entfernt werden, und veranlasst, indem sie selbst allmählig in Verwesung übergeht, die gleichzeitige Verwesung des Alkohols in dem fertigen Biere, das heifst die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure. Aus einer Meische, welche trebersauer geworden ist, lässt sich also ein haltbares Bier nicht darstellen. Das Sauerwerden der Meische erfolgt aber nicht unter allen Umständen gleich schnell. Eine hohe Temperatur der Atmosphäre begünstigt die Säuerung sehr, und nach Erfahrungen soll sie besonders rasch bei Gewitterluft eintreten. Eine wesentliche Verzögerung hingegen bewirkt die Gegenwart des brenzlichen Stoffes des Darrmalzes. Es ist gewiss, dass man bei Verarbeitung von Darrmalz, besonders von sehr dunkelm, viel weniger Gefahr läuft, eine trebersaure Meische zu erhalten, als bei der Verarbeitung von Luftmalz, und dass die Ursache davon das brenzliche Oel des Darrmalzes ist, welches die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanzen, des Stärkemehls und Stärkezuckers, eben so verhindert, wie das brenzliche Oel des Rauches die Fäulniss des Fleisches hindert. Wenn man die Fähigkeit des Diastas, Zucker zu bilden, einer eigenthümlichen Kraft, der katalytischen Kraft, zuschreibt, so kann man wohl mit eben so vielem Rechte eine Kraft gelten lassen, welche dem Eintreten chemischer Zersetzungen hinderlich ist. Alle sogenannte antiseptischen, fäulnisswidrigen, Mittel müssen diese Kraft besitzen.

Man lässt durchschnittlich die Meische eine Stunde im Meischbottiche stehen, in wärmerer Jahreszeit etwas weniger lange, in kälterer etwas länger. Nach dieser Zeit wird der Malzauszug abgelassen, die Würze gezogen. So lange die Würze trübe abfliefst, wird sie zurück in den Meischbottich auf das ausgezogene Schrot (die Trebern, den Seih) gegossen. Die Würze ist im Wesentlichen eine, Kleber und Eiweifsstoff enthaltende, Auflösung von Stärkezucker und Stärkegummi; sie besitzt einen angenehmen süfsen Geschmack, der eigenthümlich aromatisch ist, wenn sie von Darrmalz gezogen wurde. Welche Concentration die Würze besitzt, hängt natürlich von der Menge des zum Einteigen und Einmeischen angewandten Wassers ab. Da nun die Menge des Meischwassers dadurch bestimmt ist, dass durch dieselbe die eingeteigte Masse auf die zum Zuckerbildungsprocesse erforderliche Temperatur erhoben werden muss, so hat, wie man sieht, auf die Concentration der Würze vorzüglich die Menge und die Temperatur des Einteigwassers Einfluss. Bei Anwendung von wenigem und warmem Einteigwasser braucht man weniger Meischwasser, bei Anwendung von vielem und kaltem Einteigwasser muss der erste Guss sehr stark seyn; im erstern Falle wird man von derselben Menge Schrot eine concentrirtere Würze ziehen, als im letztern Falle.

Digitized by Google

Die zurückbleibenden Trebern halten noch eine beträchtliche Quantität Würze, natürlich von derselben Concentration, welche die abgelaufene Würze besitzt, zurück, die Trebern von 100 Pfd. Malz ohngefähr 125 Pfd. Würze. Um diese zu gewinnen, wird noch ein zweiter Guss gemacht. Man übergiefst die Trebern wieder mit Wasser, arbeitet die Masse tüchtig durch und zieht nach einiger Zeit die zweite Würze. Man sieht aber, dass durch auch noch so viele Güsse eine vollständige Gewinnung aller auflöslichen Theile nicht erreicht werden kann. Es verlohnt sich nur bei sehr bedeutender Concentration der ersten Würze einen dritten Guss zu machen. Selbst zu schwachen Bieren muss die Würze nämlich ein specif. Gewicht von mindestens 1,030 besitzen und man hätte, wenn eine dritte Würze von 1,015 specif. Gewicht auch nur zu einem solchen verwandt werden sollte, doch die Hälfte ihres Gewichts Wasser zu verdampfen. Die Kosten des hierzu erforderlichen Brennmaterials sind aber im Verhältniss zur Quantität und besonders auch zur Qualität des daraus gewonnenen Bieres zu beträchtlich. Was die Qualität betrifft, so erkennt man nämlich leicht, dass die zweite Würze und noch mehr die dritte Würze keinesweges von so guter Beschaffenheit, wie die erste Würze, seyn können. Die oben erwähnte nachtheilige Veränderung, welche die Meische bei längerm Stehenlassen erleidet, wird bei einem zweiten und besonders bei einem dritten Meischen gewiss eingetreten seyn. In den meisten Fällen begnügt man sich daher mit einem zweiten Gusse, und man giebt dann die zweite Würze entweder zu der ersten, oder man verwendet dieselbe, was vorzuziehen ist, zu einem leichten Biere. Die in dem Meischbottiche zurückbleibenden Trebern oder der Seih werden als Futter angewandt.

Wir gehen nun zu dem zweiten Meischverfahren über, welches von dem eben beschriebenen, als das baiersche Meischverfahren, unterschieden werden kann. Bei diesem Verfahren wird das geschrotene Malz mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur eingeteigt. Auf 1 Gewichtstheil Malz kommen ohngefähr 3,9 Gewichtstheile Einteigwasser. Die eingeteigte Masse bleibt 6 bis 8 Stunden stehen, dann schreitet man zu dem Meischen. Der erste Guss wird mit ohngefähr 3 Gewichtstheilen kochenden Wassers gemacht, welche man nach und nach zu der eingeteigten Masse bringt, indem man dieselbe mit Rührhölzern tüchtig durcharbeitet. Die Temperatur der Masse beträgt dann ohngefähr 41° C. Man schöpft nun den dicken Theil der Meische aus dem Meischbottiche in die Pfanne, erhitzt denselben in dieser unter stetem Umrühren zum Sieden, kocht etwa eine Stunde lang (Kochen der ersten Dickmeische) und bringt dann diese Dickmeische wieder in den Meischbottich, wo man sie mit dem, in diesem gebliebenen, dünnen Antheile schon während des Umschöpfens aufs innigste vereinigt. Die Temperatur der Meische hat sich dann auf ohngefähr 56° C. erhoben. Hierauf wird der dicke Theil der Meische zum zweiten Male in die Pfanne geschöpft, darin wieder, wie vorher, eine Stunde lang gekocht (Kochen der zweiten Dickmeische) und dann unter fortwährendem Durcharbeiten in den Meischbottich zurückgebracht, wonach die Temperatur der Meische ohngefähr 68° C. beträgt. Nun wird der dünne Theil der Meische, die Dünnmeische, welche man theils durch Abzapfen, theils durch Ausschöpfen erhält, in die Pfanne gegeben, ohngefähr ¼ Stunde gekocht und hierauf unter fortwährendem Durcharbeiten auf die Meische im Meischbottich zurückgebracht, wodurch die Temperatur der ganzen Meische sich auf 75° bis 82° C. erhöht. Nach

Digitized by

Beendigung des Zurückschöpfens setzt man das Durcharbeiten (Meischen) noch ¼ Stunde fort, lässt die Meische hierauf 1 bis 1½ Stunde in Ruhe, und zapft dann die klare Würze, die sogenannte Lautermeische, ab. Diese Würze wird nun wie die nach dem erstbeschriebenen Meischverfahren erhaltene, weiter verarbeitet. Man erkennt, dass bei dem baierschen Meischverfahren die Meische zum Theil bei einer Temperatur von 56° bis 82° C. in dem Meischbottiche, zum Theil bei höherer Temperatur in der Pfanne, bearbeitet wird. Bei höherer Temperatur wird, wie wir wissen, das Stärkemehl durch das Diastas in Stärkegummi verwandelt, bei Temperaturen zwischen 60° bis 75° C. in Stärkezucker. Die nach dem baierschen Meischverfahren erhaltene Würze muss daher neben Stärkezucker eine beträchtliche Menge Stärkegummi enthalten, wenn man annimmt, dass das in der höheren Temperatur entstandene Stärkegummi bei dem spätern Zusammentreffen mit wirksamem Diastas im Meischbottiche, nicht ebenfalls in Stärkezucker übergeht, wofür es allerdings keinen andern Grund giebt, als den, dass beim Kochen der Dünnmeische der gröfste Theil des Diastas zur Zuckerbildung untauglich gemacht wird. Durch das Kochen der Meische gerinnt das in der Flüssigkeit aufgelöste Eiweifs, hüllt die feinen in Suspension befindlichen Theilchen ein, man erhält deshalb eine sehr klare Würze, und da beim Kochen die Trebern sehr zusammenschrumpfen, so läuft die Würze von denselben schnell ab und sie halten weniger Würze aufgesogen zurück. Die zu ziehende zweite Würze ist daher gewöhnlich nur zu sogenanntem Nachbier brauchbar. Dass ein Sauerwerden der Meische bei diesem Meischverfahren, ohngeachtet der langen Zeit, welche es in Anspruch nimmt, nicht leichter erfolgt, als bei dem erstgenannten Verfahren, beruht darauf, dass die Meische sich zum Theil in einer höhern Temperatur befindet, als die ist, bei welcher Säuerung erfolgen kann, dass sie ferner häufig durchgearbeitet wird, was ebenfalls das Eintreten der chemischen Zersetzung hindert, und dass sie endlich zuletzt, wenn sie längere Zeit in Ruhe bleibt, durch das Kochen von einem grofsen Theile der aufgelösten stickstoffhaltigen Stoffe befreit ist, und diese sind es doch, welche in Folge der eigenen Zersetzung auch die Zersetzung des Stärkezuckers und Stärkegummis veranlassen.

Aufser diesem baierschen Meischverfahren giebt es noch ein zweites, davon ziemlich verschiedenes. Man teigt nach diesem mit kaltem Wasser ein, macht den ersten Guss mit kochend heifsem Wasser, arbeitet die Meische stark durch, zieht nach ½ Stunde die Würze, die Lautermeische, giebt dieselbe nebst noch etwas Wasser in die Pfanne zurück, erhitzt unter fortwährendem Umrühren zum Sieden, lässt ¼ Stunde kochen, giefst hierauf den Inhalt der Pfanne auf das in dem Meischbottiche gebliebene Schrot zurück, arbeitet ihn mit diesem anhaltend durch, und lässt die Meische dann ¾ Stunden in Ruhe. Nach dieser Zeit wird die Würze gezogen.

Die nach dem einen oder andern Meischverfahren erhaltene Würze wird nun gekocht. Das Kochen bezweckt die Ausscheidung des Eiweifses und vielleicht auch noch anderer stickstoffhaltigen Substanzen, die Concentrirung der Würze und die Anschwängerung derselben mit dem ätherischen Oele und dem Bitterstoff des Hopfens. Es ist für die Güte des Bieres höchst vortheilhaft, wenn das Kochen der Würze möglichst bald, nachdem sie von den Trebern abgezogen worden, ausgeführt wird. Bleibt dieselbe in dem Würzbrunnen oder auch in einem besondern Bottiche vor dem Kochen längere Zeit stehen, so ist ein Sauerwerden derselben kaum zu vermeiden, da

Digitized by Google

die Temperatur von 40° bis 50° C., welche sie besitzt, dafür eine höchst günstige ist. Am schnellsten wird die Würze verkocht werden können, wenn sich in der Brauerei zwei Pfannen finden, von denen dann die eine zum Kochen der Würze, die andere zum Erhitzen des Wassers für den zweiten Guss benutzt wird. Sobald die Würze in der Pfanne dem Siedepunkt nahe kommt, beginnt die Ausscheidung, das Gerinnen, des Eiweifsstoffes. Die nach dem baierschen Meischverfahren erhaltene Würze enthält aber, weil dabei der gröfste Theil der Meische zum Sieden erhitzt wurde, bei weitem weniger Eiweifsstoff, als die nach dem andern Meischverfahren erhaltene Würze. Bei dieser letztern kommen, sobald die Würze anfängt zu kochen, grofse Klumpen des Eiweifses an die Oberfläche und man nimmt sie zweckmäfsig mittelst eines Schaumlöffels ab. Wie lange die Würze gekocht werden muss, ergiebt sich aus dem Zwecke des Kochens. Es muss aus derselben Alles, was durch Kochen abscheidbar ist, abgeschieden werden, sie muss die erforderliche Concentration erlangt und hinreichend mit dem Hopfen gekocht haben. Wie bei Analysen die Niederschläge schnell sich aus einer Flüssigkeit zu Boden senken, wenn die erforderliche Menge des Fällungsmittels zu der Flüssigkeit gegeben wurde, so senken sich auch aus der Würze die darin schwimmenden Stoffe schnell zu Boden, wenn sie hinreichend lange gekocht hat. Man schöpft mit einem Löffel etwas von der Würze aus der Pfanne und sieht zu, ob die Flocken längere Zeit in der Flüssigkeit schweben bleiben, oder ob sie schnell sich absetzen und die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Zeigt sich das letztere, so ist die Würze gehörig gekocht, sie ist dann, wie man sagt, gahr gekocht. Die Concentration der Würze wird mittelst eines Aräometers erkannt. Nach den Versuchen von Balling besitzen eine Würze und eine Zuckerauflösung von gleichem specifischen Gewicht einen gleichen Gehalt, jene an trocknem Malzextrakt, diese an Zucker, und man kann daher die Tabelle, welche den Gehalt an Zucker in Zuckerlösungen bei dem verschiedenen specifischen Gewicht angiebt, auch zur Ermittlung des Gehaltes der Bierwürze benutzen. Die folgenden Angaben aus jener Tabelle werden für unsern Zweck hinreichen. Temperatur: 17,5° C.

Specif. Gewicht	Procente an Malzextract	Specif. Gewicht	Procente an Malzextract
1,012	3	1,057	14
1,016	4	1,061	15
1,020	5	1,065	16
1,024	6	1,070	17
1,028	7	1,074	18
1,032	8	1,078	19
1,036	9	1,083	20
1,040	10	1,087	21
1,044	11	1,092	22
1,048	12	1,096	23
1,053	13	1,101	24

Bei Anwendung eines Aräometers, welches specifische Gewichte angiebt, erfährt man den Procentgehalt der Würze an Malzextract mittelst dieser Tabelle. Bei Benutzung des Aräometers von Baumé be-

Digitized by

darf man noch der Seite 471 gegebenen Tabelle. Es dürfte am zweckmäfsigsten seyn, sich für unsre Zwecke des Procent-Saccharometers zu bedienen, an welchem man dann direct den Gehalt an Malzextract ablesen kann (Balling). Dass die Würze vor der Prüfung mit dem Aräometer, durch Einstellen in kaltes Wasser auf die Temperatur abgekühlt werden muss, welche auf dem Instrumente bemerkt ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Gewöhnliche leichte Biere werden im Allgemeinen aus einer Würze, welche 10 bis 12 Proc. Malzextract enthält, mittelstarke Biere aus einer Würze von 12 bis 15 Proc., starke Biere aus einer Würze von 15 bis 18 Proc. dargestellt (Balling). Man muss hierbei die sehr leichten hier und da gebrauten Biere und die sehr starken englischen Biere ausnehmen, indem jene aus einer noch schwächern, diese aus einer noch stärkern Würze gebraut werden. Zu beachten ist noch hinsichtlich der Concentration der Würze, dass dieselbe bei dem spätern Abkühlen der Würze auf den Kühlschiffen in Folge der Verdunstung sich um etwas erhöht. Da diese Verdunstung auf $^1/_{10}$ angeschlagen werden kann, so beträgt die Erhöhung des Gehaltes an Malzextract beim Abkühlen, bei den Würzen zu schwachen, mittelstarken und starken Bieren durchschnittlich etwa 1, $1^1/_3$ und $1^2/_3$ Proc. Soll daher ein Bier mit einer 12procentigen Würze dargestellt werden, so darf die Würze in der Pfanne nur etwa auf ohngefähr 11 Proc. Extractgehalt verkocht werden.

Die Angaben über die Menge von Malzextract, welchen man aus 100 Theilen Malz erhält, sind verschieden. Balling erhielt aus 100 Darrmalz 60 — 65 Proc. Extract, nach meinen Versuchen hinterliefsen 100 Darrmalz beim Behandeln mit Wasser 30 Proc. trocknen Rückstand. Der Gewichtsverlust von 70 Proc. besteht in Malzextract und Feuchtigkeit des Malzes. Rechnet man letztere zu 10 Proc., so ergiebt sich der Procentgehalt an Malzextract zu 60 Proc. Aus lange gelagertem Malze, welches mehr als 10 Proc. Wasser enthält, wird man nur ohngefähr 55 Proc. Malzextract erhalten können.

Aus diesen Daten lässt sich annähernd die Quantität Würze (auch Bier) berechnen, welche man, je nach dem verschiedenen Procentgehalte derselben, aus 100 Pfd. Malz gewinnen kann. Nennen wir den Procentgehalt der Würze p, so wird die Menge der aus 100 Pfd. Malz zu erhaltenden Würze $\frac{60 \cdot 100}{p}$ Pfund betragen, wenn man die Ausbeute an Malzextract zu 60 Proc. annimmt. 100 Pfd. Malz z. B. können hiernach an 12procentiger Würze: $\frac{60 \cdot 100}{12} = 500$ Pfd. liefern. Dies stimmt auch im Allgemeinen mit der Erfahrung überein. Zierl in München erhielt bei einem Versuchsbrauen von 2640 Pfund (12 baierschen Scheffeln) Malz $81^1/_2$ Eimer Würze von ohngefähr 12 Proc. Rechnet man den Eimer dieser Würze zu 140 Pfd., so sind dies 11310 Pfd. Würze. Die Lautermeische war mit 9,37 Proc. Malzextractgehalt abgelaufen, die Trebern hielten also Würze von dieser Concentration zurück. Nehmen wir an, dass bei dem baierschen Meischverfahren 100 Pfd. Malz 100 Pfd. Würze aufgesogen zurückhalten, so haben wir 2640 Pfd. Würze zu 9,37 Proc., das sind 2473 Pfd. Würze von 12 Proc. Die 2640 Pfd. Malz hätten also hiernach gegeben 11310 + 2473 = 13783 Pfd. 12procentiger Würzen; 100 Pfd. Malz daher 522 Pfd.,

Digitized by Google

was mit der obigen Annahme so gut als möglich übereinstimmt. Man wird keinen bedeutenden Fehler begehen, wenn man von der so berechneten Menge Würze $^1/_6$ für das Nachbier und den bei der Gährung unvermeidlichen Verlust in Rechnung bringt, die Menge des aus 100 Pfd. Malz zu erhaltenden Bieres (die Würze zu 12 Proc. Extractgehalt gerechnet) also auf 420 Pfd. veranschlagt. Zierl erhielt bei dem erwähnten Brauen 76 Eimer, also ohngefähr 10600 Pfd. Lagerbier, das giebt auf 100 Pfd. Malz 403 Pfd. Bier. In Baiern ist es gesetzlich vorgeschrieben, dass aus einem Scheffel (220 Pfd.) Malz 6 Eimer Lagerbier von 7 Eimern Schenkbier zu bereiten sind, was auf 100 Pfd. Malz resp. 380 und 445 Pfd., also durchschnittlich 412 Pfd. Bier giebt.

Ohngefähr eine Stunde vor der Zeit, in welcher die Würze in der Pfanne die erforderliche Concentration erreicht, setzt man derselben den Hopfen zu. Man schüttet denselben auf die mäfsig kochende Würze, lässt ihn einige Zeit von dem aufsteigenden Dampfe durchdrungen werden und rührt ihn dann unter. Die Menge des Hopfens beträgt zwischen $^1/_4$ und 3 Pfd. auf jede 100 Pfund des angewandten Malzes; für die sogenannten baierschen Biere nimmt man ohngefähr 2 Pfd. Hopfen auf 100 Pfd. Malz. Weil der Hopfen ätherisches Oel enthält, so glaubte man sehr zweckmäfsig zu verfahren, wenn man denselben nur mit heifsem Wasser oder mit heifser Würze übergösse und den Aufguss der Würze im Gährungsbottiche zusetzte. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass bei dem Kochen des Hopfens mit der Würze der unangenehm bittre Geschmack sehr gemildert wird, wahrscheinlich in Folge der Verflüchtigung eines Antheils des ätherischen Oeles, welches den bittern Geschmack in hohem Grade besitzt.

Während des Kochens der Würze nimmt der süfse Geschmak derselben theils in Folge der Concentration, theils und besonders in Folge der Bildung von Schleimzucker zu, dessen Süfsigkeit weit gröfser als die des Stärkezuckers ist, und zugleich färbt sich die Würze dabei dunkler. Je länger daher das Kochen der Würze fortgesetzt wird, eine desto süfsere und dunklere Würze erhält man. Die Würze zu dem höchst süfsen, fast schwarzen Braunschweiger Braunbiere lässt man 12 bis 16 Stunden in der Pfanne gleichsam schmoren. Man unterhält das Feuer unter der Pfanne nur eben so stark, dass die Würze an einer Stelle ein wenig aufwallt und lässt die Decke von ausgeschiedenen Substanzen auf derselben. Die Verdampfung ist dabei nur unbedeutend. Eben so wird mit der Würze zur Mumme verfahren. Will man daher nur schwach gefärbte Biere haben, so muss die Würze lebhaft kochen, damit die erforderliche Concentration in möglichst kurzer Zeit erreicht werde. Bei der Würze zu Weifsbier beschleunigt man das Klarwerden desshalb auch wohl durch das Hineinwerfen von einigen Kälberfüfsen, deren Gallerte die trübenden Stoffe entfernt. Dass die nach dem baierschen Meischverfahren erhaltene Würze viel weniger Zeit bedarf, um gahr zu werden, als die nach dem andern Meischverfahren gewonnene Würze, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Bei jener ist schon während des Meischens der gröfste Theil der durch Erhitzen zu entfernenden Substanzen ausgeschieden. Während man daher die nach dem baierschen Meischverfahren erhaltene Würze nur ohngefähr 2 Stunden lang zu kochen braucht, muss man die anderen Würzen 4 bis 6 Stunden lang kochen.

Sobald der Hopfen gehörig ausgezogen ist, die Würze die gehörige

Digitized by Google

Concentration erreicht hat und vollkommen klar geworden ist, wird das Kochen unterbrochen. Man zapft oder schöpft die Würze aus der Pfanne und lässt sie, um den Hopfen und die darin schwimmende Flocken von Eiweifs zu entfernen, durch einen mit Stroh ausgelegten Bottich oder Korb, den Hopfenkorb, fliefsen. Sie ist im Wesentlichen eine Auflösung von Stärkezucker und Stärkegummi in Wasser, welche stickstoffhaltige Substanzen, das Aroma des Darrmalzes und das Aroma und den Bitterstoff des Hopfens, enthält.

Findet sich im Brauhause nur eine Pfanne, so wird in derselben, nach Entfernung der ersten Würze, die Würze zum Nachbier gekocht.

Gährung der Würze Es ist in den Artikeln Gährung und Ferment ausführlich erörtert, dass der Stärkezucker in seiner wässrigen Auflösung durch einen im Zersetzungsprocesse begriffenen Körper, welchen man Ferment, Hefe, Bärme, Gest nennt, ebenfalls zur Zersetzung veranlasst werde. Es findet bei dieser Zersetzung des Zuckers eine Umsetzung seiner Atome Statt, deren Resultat die Entstehung von Alkohol und Kohlensäure ist. Der Alkohol und ein Theil der Kohlensäure bleiben in der Flüssigkeit aufgelöst, der andere, gröfsere Theil der Kohlensäure entweicht in Gasgestalt. Befinden sich neben dem Stärkezucker auch stickstoffhaltige Substanzen in der Flüssigkeit aufgelöst, wie es in der Bierwürze der Fall ist, so werden dieselben bei der Gährung, wahrscheinlich in Folge eines Oxydationsprocesses, in unauflöslichem Zustande, als neugebildetes Ferment abgeschieden. Ist die Temperatur hiebei hoch, so erfolgt gleichzeitig auch die Oxydation eines Theiles des durch die Gährung entstandenen Alkohols, die Bildung von Essigsäure. Die Folge der Bildung von Essigsäure ist aber, dass nicht der ganze Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen bei der Gährung unauflöslich ausgeschieden wird, sondern dass eine mehr oder weniger grofse Menge davon in der Flüssigkeit zurückbleibt. Indem nun dieser zurückgebliebene Antheil nach und nach in der Flüssigkeit unter günstigen Umständen Sauerstoff anzieht, veranlasst derselbe durch Uebertragung dieses Sauerstoffs auf den Alkohol allmählig die gänzliche Umwandlung desselben in Essigsäure; das Resultat ist endlich Essig (Liebig).

Man unterscheidet bei der Biergährung Obergährung und Untergährung. Bei der Obergährung erfolgt die Zersetzung des Zuckers rascher, die Menge der Kohlensäure, welche sich in einer gewissen Zeit entwickelt, ist beträchtlicher als bei der Untergährung, die entweichenden Bläschen der Kohlensäure sind deshalb gröfser, und sie reifsen, indem sie sich an das ausgeschiedene Ferment hängen, dies an die Oberfläche der gährenden Würze. Daher eben der Name Obergährung. Bei der Untergährung verläuft der Gährungsprocess langsam, die Bläschen der Kohlensäure sind sehr klein, und nicht im Stande das Ferment an die Oberfläche zu ziehen, dasselbe sinkt deshalb zu Boden. Daher der Name Untergährung. Das bei der Obergährung erhaltene Ferment leitet in einer Würze wieder die Obergährung ein, es wird Oberhefe genannt; das bei der Untergährung ausgeschiedene Ferment leitet wieder die Untergährung ein, es heifst Unterhefe.

Ehe die gekochte Würze in Gährung gebracht werden kann, muss sie bis zu einer gewissen, nach verschiedenen Umständen, verschiedenen Temperatur abgekühlt werden. Dies Abkühlen geschieht auf sehr flachen gewöhnlich vierseitigen Gefäfsen, den Kühlschiffen oder Kühlstöcken, von solcher Gröfse, dass die ganze Würze nur ohngefähr 2 bis

Digitized by Google

4 Zoll hoch in denselben zu stehen kommt. Rechnet man die 200 Pfd. Würze zu 3 Kubikfuſs, so bedecken dieselben bei einem Stande von 2, 3 oder 4 Zoll in den Kühlschiffen einen Flächenraum von resp. 18, 12 oder 9 Quadratfuſs. Die Abkühlung der Würze erfolgt auf den Kühlschiffen vorzüglich durch die Verdampfung eines Antheils Wasser. Kühlte sich die Würze auf diese Weise allein von 90° C. auf 10° C., also um 80° C., ab, so müssten von derselben ohngefähr $\frac{1}{8}$ verdampfen. Da aber auch von der kalten Umgebung Wärme abgeleitet wird, so kann man die Volumenverminderung der Würze auf den Kühlschiffen durchschnittlich etwa auf $\frac{1}{10}$ anschlagen. Es ist für die Güte des Biers von der gröfsten Wichtigkeit, dass die Abkühlung der Würze möglichst schnell erfolge, weil dieselbe bei mäfsig hoher Temperatur sehr leicht die nachtheilige Veränderung erleidet, deren oben beim Meischen Erwähnung geschah, welche in einem Faulungsprocess des Klebers besteht, und welche besonders in den aus Luftmalz gezogenen und nicht mit Hopfen gekochten Würzen am schnellsten erfolgt, weil in diesen das conservirende Oel des Darrmalzes und des Hopfens fehlen. Unter sehr ungünstigen Umständen kann sich auf der Würze in den Kühlschiffen Schimmel bilden. Die Abkühlung der Würze wird nach dem vorhin Gesagten durch alles beschleunigt werden, was die Verdampfung befördert. Ein rascher Wechsel der über den Kühlschiffen befindlichen Luft und Trockenheit der Luft begünstigen die Verdampfung, daher stellt man die Kühlschiffe an der Zugluft ausgesetzte Orte, oder bringt man mit Flügeln versehene Kühlmaschinen an, welche fortwährend einen starken Luftstrom über der Würze erzeugen; daher erfolgt die Abkühlung in der Regel am schnellsten im Frühjahre, wenn trockene Ostwinde wehen. Bei günstigen Verhältnissen kühlt sich die Würze auf den Kühlschiffen mehrere Grade unter die Temperatur der Luft ab, was nicht geschehen könnte, wenn ihr die Wärme nur durch Leitung entzogen würde. Die Würze muss, wie schon erwähnt, auf den Kühlschiffen bis zu der Temperatur abgekühlt werden, bei welcher dieselbe mit Hefe versetzt, das heifst in Gährung gebracht werden soll. Diese Temperatur ist verschieden nach der Art des Bieres, sie muss für Bier, welches lange Zeit trinkbar bleiben soll, für Lagerbier, niedriger seyn als für Bier, welches schnell vertrunken wird, sie ist bei ein und demselben Biere verschieden nach der Temperatur des Lokales, in welchem die Gährung verlaufen soll (des Gährungskellers); je höher die Temperatur dieses Lokales nämlich ist, desto stärkere Abkühlung der Würze ist erforderlich; sie ist ferner verschieden nach der qualitativen und quantitativen Verschiedenheit der Würze. Würzen, welche Stoffe enthalten, die den Gährungsprocess langsam verlaufen machen, z. B. sehr braune und stark gehopfte Würzen, können bei etwas höherer Temperatur, mit Hefe versetzt werden, und sie ist auch verschieden, je nachdem man Obergährung oder Untergährung einleiten will, nämlich im Allgemeinen etwas höher bei jener als bei dieser. Es mag zuerst die Gährung der Lagerbierwürze besprochen werden.

Das Lokal, in welchem der Gährungsprocess verlaufen soll, muss ein Souterrain, ein Keller seyn, in welchem die Temperatur möglichst wenigen Veränderungen unterworfen ist, und nie höher als + 11° C. steigt. Eine Temperatur von + 7,5 bis + 10° C. ist die für die Gährung der Lagerbierwürze geeignetste; Keller, welche eine höhere Temperatur als + 11° C. haben, eignen sich nicht mehr zur Gährung einer Lagerbier-

Digitized by

würze. Die Temperatur, bis zu welcher die Würze abgekühlt wird, beträgt bei zu beabsichtigender Obergährung ohngefähr + 11 bis 14° C., bei der Untergährung aber + 7,5 bis 11° C. Die niederen Temperaturen sind zu wählen, wenn die Temperatur des Gährungskellers die höhere von den oben erwähnten Temperaturen ist. Bei dem Stehen der Würze in den Kühlschiffen scheidet sich ein mehr oder weniger bedeutender gelblicher Bodensatz aus, von welchem die Würze vorsichtig abgelassen wird. Er besteht zum Theil aus einer Verbindung von Gerbestoff (des Hopfens) mit Stärkemehl, welche nur in der heifsen Würze auflöslich ist. Ist die Würze mit der erforderlichen Temperatur in den Gährungsbottich gebracht, so wird dieselbe mit dem Ferment (der Oberhefe oder Unterhefe) versetzt; sie wird, wie man sagt, gestellt oder angestellt. Das Anstellen kann auf zweierlei Weise geschehen. Man rührt entweder das Ferment erst mit einem kleinen Theil der Würze an und setzt dies Gemisch sofort dann der übrigen Würze zu, oder man nimmt, ohngefähr eine Stunde vor der völligen Abkühlung, einige Eimer der Würze von den Kühlschiffen, vermischt dieselben in einem kleinen Fasse, dem Hefenfasse, mit dem ganzen Ferment, worauf sehr bald wegen der höhern Temperatur eine lebhafte Gährung beginnt, und bringt sie dann zu der vollständig abgekühlten Würze in den Gährungsbottich. Auf diese letzte Weise verfährt man fast allgemein bei Benutzung der Oberhefe. Die Quantität der zuzusetzenden Hefe wird verschieden angegeben; von der Unterhefe rechnet man auf 100 Pfund Malz 1½ bis 2 Pfund, von der Oberhefe bedarf man weniger, besonders wenn man, wie eben beschrieben, einen kleinen Theil der Würze vorher damit anstellt; ½ bis 1 Procent vom Gewichte des Malzes reicht hin.

Die Erscheinungen bei der Obergährung sind die folgenden. Die anfangs klare Würze wird trübe von durch Oxydation ausgeschiedenem Kleber, es bildet sich am Rande des Bottiches ein Reif von weifsem Schaum, der immer breiter wird, endlich die ganze Oberfläche der Würze überzieht und oft über einen Fufs hoch steigt. Es entwickeln sich nämlich Bläschen von Kohlensäure, welche die ausgeschiedenen stickstoffhaltigen Substanzen, das neugebildete Ferment, an die Oberfläche reifsen und so eine Schaumdecke bilden. Die Temperatur der Würze steigt über die Temperatur der Umgebung und sie wird um so höher steigen, je lebhafter der Zersetzungsprocess vorschreitet, je mehr Zucker in einer bestimmten Zeit in Alkohol und Kohlensäure zerlegt wird. Nach und nach lässt die Entwicklung der Kohlensäure nach, die Temperatur der Würze setzt sich mit der Temperatur der Umgebung wieder ins Gleichgewicht, der Schaum sinkt zusammen, löst sich von dem Rande des Bottichs ab und wird an seiner Oberfläche braun, in Folge der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, dessen Zutritt während der lebhaften Gährung durch die Entwicklung der specifisch schweren Kohlensäure gehindert war. Der erste Grad der Gährung, die lebhafte Gährung ist nun beendet, das Bier ist reif zum Fassen, es kann auf Fässer gefüllt werden. Während des Gährungsprocesses vermindert sich der süfse Geschmack der Würze fortwährend, es tritt ein erfrischender geistiger Geschmack an dessen Stelle, und in dem Maafse, als der Zucker zerlegt wird und Alkohol sich bildet, wird das specif. Gewicht der Flüssigkeit geringer, so dass man mit dem Aräometer das Fortschreiten des Gährungsprocesses leicht beobachten kann. Bei der Untergährung sind die Erscheinungen im Wesentlichen dieselben, nur treten sie weniger

Digitized by Google

kräftig hervor. Die Untergährung ist ein höchst langsam verlaufender Gährungsprocess, es wird also bei demselben in gleicher Zeit weit weniger Zucker zerlegt als bei der Obergährung zerlegt wird. Daher steigt bei der Untergährung die Temperatur der Würze nur wenig über die Temperatur der Umgebung. Die Bläschen der sich entwickelnden Kohlensäure sind bei der Untergährung äufserst klein und deshalb nicht im Stande, die ausgeschiedenen Substanzen an die Oberfläche zu reifsen, diese senken sich zu Boden und bilden die Unterhefe; es entsteht nur eine geringe Menge Schaum an der Oberfläche. Man erkennt, dass bei gleicher Beschaffenheit der Würze die Untergährung längere Zeit dauern wird als die Obergährung. Wenn die Obergährung, je nach der Temperatur, bei welcher man anstellt, nach der Temperatur des Gährungskellers, nach der Concentration der Würze und nach andern Umständen, etwa 4 bis 8 Tage dauert, so dauert die Untergährung 8 bis 16 Tage, selbst noch länger.

Liebig hat den wesentlichen Unterschied zwischen Obergährung und Untergährung erläutert. Bei der Obergährung wird durch die Zersetzung (Fäulniss) der Hefe die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure bewirkt. Diese Zersetzung ist begleitet von einer Oxydation der stickstoffhaltigen Substanzen, des aufgelösten Klebers der Würze. Wegen der so lebhaft sich entwickelnden Kohlensäure wird der Sauerstoff der Luft fast vollständig von der Würze abgehalten; der Sauerstoff zur Oxydation des Klebers kann also nicht von der Luft genommen werden, sondern er stammt von einem Theile Zucker oder Kleber her, es entstehen sehr verschiedenartige Nebenproducte, so bei der Gährung der Meische, behufs der Branntweingewinnung, die Fuselöle. Liebig giebt an, dass bei der Obergährung, bei welcher sich der aufgelöste Kleber als neues Ferment (Oberhefe) ausscheidet, niemals eine dem Zuckergehalte der Flüssigkeit entsprechende Menge von Alkohol erhalten werde, dass also ein Theil des Zuckers zur Bildung anderer Verbindungen verwandt werden müsse. Die Oxydation des aufgelösten Klebers erfolgt bei der Obergährung aber nicht vollständig, es bleibt ein nicht unbeträchtlicher Antheil desselben in der Flüssigkeit aufgelöst. Dieser Kleber zeigt noch fortwährend das Bestreben zu verwesen, er zieht begierig aus der Luft Sauerstoff an und scheidet sich im unlöslichen Zustande aus, wenn die Temperatur des Biers sehr niedrig gehalten wird. Ist aber die Temperatur höher (etwa über + 10° C.), so nimmt an dem Verwesungsprocesse auch der Alkohol Theil, der Kleber trägt den absorbirten Sauerstoff zum Theil an den Alkohol, es entsteht aus diesem Essigsäure, das Bier wird sauer. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass, in Folge der Erhöhung der Temperatur der Würze, bei jeder Obergährung, wenn die Luft nicht vollständig abgehalten wird, eine mehr oder weniger grofse Menge von Essigsäure sich bildet, durch deren Vermittelung Kleber in Auflösung erhalten und so das Fortschreiten der Essigsäurebildung möglich gemacht wird. Während der stürmischen bei hoher Temperatur verlaufenden Obergährung der Branntweinmeische ist die Menge der entstandenen Essigsäure äufserst beträchtlich.

Bei der Untergährung erfolgt die Zersetzung des Zuckers in der Würze in Folge des Contactes mit der Unterhefe. Diese ist ein äufserst langsam verwesender oxydirter Kleber, der auch die Zerlegung des Zuckers äufserst langsam bewirkt. Die Temperatur wird bei der Untergährung niedriger gehalten, sie erhöht sich im Verlaufe des

Digitized by Google

Gährungsprocesses nicht bedeutend, und die Zerlegung oder Fäulniss des Zuckers ist nicht von der Oxydation des aufgelösten Klebers auf Kosten des Sauerstoffs von einem Theile des Zuckers begleitet; es bildet sich bei der Untergährung die dem Zuckergehalte der Würze genau entsprechende Menge von Alkohol. Der in der Würze aufgelöste Kleber wird aber durch Berührung mit der verwesenden Unterhefe selbst zur Verwesung auf Kosten des Sauerstoffs der Luft disponirt. Während der langen Dauer der Untergährung wirkt der Sauerstoff der Luft unausgesetzt auf den aufgelösten Kleber, er macht denselben unlöslich, entfernt ihn also aus der Flüssigkeit. Der Alkohol nimmt an dieser Verwesung (Oxydation) keinen Theil; weil die Oxydation desselben eine höhere Temperatur erfordert. Das Resultat der Untergährung ist also ein Bier, in welchem sich keine Spur von Essigsäure und nur unbedeutende Mengen von Kleber befinden, in welchem also die Bedingungen zur Umwandlung des Alkohols in Essigsäure, das ist zur Umwandlung des Biers in Bieressig, fehlen. Mag man (nach Liebig) ein gut bereitetes untergähriges Bier der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft preisgeben, es wird nicht sauer werden, weil der Mangel an aufgelöstem Kleber die Oxydation des Alkohols unmöglich macht. Durch Obergährung gewonnenes Bier hält sich nicht, wenn nicht zur Darstellung desselben sehr stark gedarrtes Malz genommen wurde, wenn es nicht bedeutenden Zusatz von Hopfen erhielt, wenn es nicht sehr stark gebraut wird. In diesen Fällen hemmen das brenzliche Oel des Darrmalzes, das ätherische Oel des Hopfens (so z. B. bei dem Porter), der beträchtliche Alkohol- und Zuckergehalt (so z B. bei dem Ale) die Bildung von Essigsäure.

Nachdem das Bier im Gährungsbottiche den ersten Grad der Gährung, die lebhafte Gährung durchlaufen hat, wird dasselbe von den Hefen auf Fässer gezogen, die man mit offenen Spundlöchern etwas schräg auf die Lager in den Lagerkeller legt. Es geht in diesen Fässern noch längere Zeit hindurch eine sehr langsame Zersetzung des Zuckers, die sogenannte Nachgährung, vor sich, welche von einer Ausscheidung von Hefe begleitet ist. Um bei obergährigen Bieren die Oberhefe vollkommen abfliefsen zu machen, füllt man die Fässer entweder mit dem Biere selbst oder mit ausgekochtem Wasser fortwährend nach. Sobald diese Nachgährung aufgehört hat, das Bier ruhig geworden ist, werden die Fässer verspundet und das Bier auf denselben so lange gelassen, bis es versendet oder auf Flaschen gezogen werden soll. Der im Bier dann noch vorhandene Zucker und das am Boden liegende und das noch aufgelöste Ferment unterhalten nun beim Lagern des Biers auf den Lagerfässern eine höchst langsame, kaum bemerkbare, Gährung, während welcher das Bier getrunken werden muss. Das Bier ist nämlich kein vollkommen ausgegohrenes Getränk wie der Wein; es ist ein Getränk, welches durch einen höchst langsam verlaufenden Gährungsprocess fortwährend mit Kohlensäure angeschwängert erhalten wird und welches daher nur während dieses Gährungsprocesses zu trinken ist. Hörte auf den Lagerfässern die langsame Gährung auf, so würde die aufgelöste Kohlensäure durch die Poren des Holzes abdunsten, es würde ein schales Getränk zurückbleiben, das nicht mehr Bier wäre. Das Bier wird daher um so länger trinkbar erhalten, um so länger gelagert werden können, je langsamer diese letzte Periode des Gährungsprocesses verläuft. Alles was verzögernd auf die lebhafte Gährung wirkt, verzögert auch diese langsame Gährung. Voran ist in

Digitized by Google

dieser Hinsicht eine niedere Temperatur zu stellen. Wenn man an vielen Orten selbst sehr sorgfältig gebrautes Bier nicht längere Zeit lagern kann, so trägt die zu hohe Temperatur des Lagerkellers fast immer die Schuld. Die Temperatur eines Lagerkellers darf + 10° C. nicht übersteigen; ist sie noch einige Grade niedriger, so ist es desto besser. Sehr zweckmäfsig setzt man deshalb die Lagerkeller mit einem Eiskeller in Verbindung, durch welchen dann die Temperatur leicht während des heifsesten Sommers auf 8 bis 5° C. erhalten werden kann. Da ätherisches Oel, Brenzöle und Alkohol ebenfalls hemmend auf den Gährungsprocess wirken, so lassen sich, unter gleichen Umständen, stark gehopfte, aus sehr braun gedarrtem Malze bereitete und sehr starke Biere, länger lagern, als schwach gehopfte, helle und schwache Biere. In den Gegenden, wo gute Keller nicht zu finden sind, helfen sich daher die Brauer durch einen starken Zusatz von Hopfen und durch eine gröfsere Menge Malz, durch welche das Bier betäubender und berauschender und dem ungewohnten Gaumen weniger angenehm wird. In der Regel mit Unrecht schreibt man dann diese Eigenschaften des Biers einer Beimengung fremdartiger Substanzen zu. Das Auspichen der Fässer mit einem Gemenge aus weifsem Pech, Kolophonium und schwarzem Pech vermehrt ebenfalls die Haltbarkeit des Biers, weil dadurch, wie der Geschmack lehrt, Brenzöl in dasselbe kommt, und weil dadurch das poröse Holz mit einer Schicht eines nicht, oder doch weniger, porösen Körpers überzogen, also die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Bier vermindert wird. Aber auch in den besten Lagerkellern muss die Gährung des Biers endlich völlig aufhören, nämlich dann, wenn aller Zucker, welcher in demselben enthalten war, zerlegt worden ist. Der geistige und bittere Geschmack wird dann nicht mehr durch den süfsen Geschmack des Zuckers gemildert, das Bier schmeckt hart, die Kohlensäure, welche aus dem Biere abdunstet, wird nicht wieder ersetzt, das Bier wird matt und schaal, und kann sich, wenn es obergähriges war, mit der Zeit nun in Bieressig umwandeln. — Sehr häufig wird das Bier nicht vom Fasse weg getrunken, sondern erst einige Zeit auf Flaschen gefüllt gelagert. Bei dem Lagern des Biers auf den Lagerfässern kann sich die Menge der Kohlensäure, welche in demselben nach beendeter lebhafter Gährung aufgelöst geblieben ist, ohngeachtet der fortwährenden Bildung neuer Mengen von Kohlensäure, gar nicht oder doch nur unbedeutend vermehren, weil diese Kohlensäure durch die Poren der Fässer entweicht. Bringt man nun aber das Bier in völlig luftdichte Gefäfse, wie es die Flaschen sind, so bleibt die während der langsamen Gährung gebildete Kohlensäure in dem Bier. Sie entweicht dann nach dem Oeffnen der Flaschen und verursacht das stärkere Perlen oder Moussiren des Bieres, das von einigen Trinkern geliebt wird. Wie schnell das Bier auf den Flaschen moussirend wird, hängt von der Temperatur des Lokales ab, in welchem man die Flaschen lagern lässt; je weniger kalt das Lokal ist, desto rascher erlangt es die Eigenschaft stark zu moussiren.

Ueber die Gährung der Würze zu Bieren, welche schnell vertrunken werden sollen, zu den sogenannten Schmalbieren oder Flaschenbieren, braucht dem, was über die Gährung der Würze zu Lagerbieren gesagt worden ist, nur wenig hinzugefügt zu werden. Die Gährung ist hier immer Obergährung, und zwar gewöhnlich eine sehr lebhafte, weil man die Würzen bei einer ziemlich hohen Temperatur (12 — 18° R.) anstellt. Unter gleichen Umständen wird auch hier das Product um so länger

Digitized by Google

haltbar bleiben, bei je niedriger Temperatur der Gährungsprocess verlief. Das Anstellen geschieht auf die Weise, dass man einige Zeit vor dem vollständigen Abkühlen der Würze auf den Kühlschiffen, einige Eimer derselben in einem kleinen Gefäfse mit der ganzen erforderlichen Menge der Hefe anstellt und diesen bald in lebhafte Gährung kommenden Theil der Würze, der vollständig abgekühlten Würze in dem Gährungsbottiche beimengt. Der Bottich für die Gährung dieser Würze hat ebenfalls in einem Keller seinen Platz; aber man benutzt nicht selten, während der günstigen Jahreszeit, einen von den im Brauhause befindlichen Bottichen als Gährungsbottich. Nach 12 bis 16 Stunden ist gewöhnlich der erste Grad der Gährung, die lebhafte Gährung, beendet, und das Bier zum Fassen reif. In diesem Zustande liefert es der Brauer gewöhnlich an die Consumenten ab. Werden die Fässer mit dem jungen Biere in einem kühlen Keller mit offenem Spundloch auf ein Lager gelegt und täglich mit ausgekochtem Wasser vollgefüllt, so verläuft die Nachgährung auf dieselbe Weise wie die Nachgährung des obergährigen Lagerbiers.

Wenn das Aufstofsen des Bieres aufhört, verschliefst man die Spundöffnung der Fässer, lässt dieselben einen Tag oder einige Tage in Ruhe, damit die Hefe vollständig sich absetze, das Bier vollkommen sich kläre, und zieht es dann auf Flaschen. Je nach der Beschaffenheit der Keller wird es auf den Flaschen nach ohngefähr 4 bis 12 Tagen stark moussirend und giebt dann ein vollkommen klares, angenehmes und gesundes Getränk ab, welches längere Zeit hindurch trinkbar bleibt. Nicht überall lässt man aber die Nachgährung der leichten Biere auf so vernünftige Weise verlaufen. In einigen Gegenden füllen die Consumenten das aus dem Brauhause nach Beendigung der lebhaften Gährung geholte Bier sogleich auf Flaschen; diese lässt man dann einige Zeit offen stehen, nicht selten auf dem Feuerheerd oder in der Sonne, damit das Bier aufstofse. Die Nachgährung verläuft dann sehr schnell, die ausgeschiedene Hefe fliefst zum kleinsten Theile aus den Flaschen ab, zum gröfsten Theile bildet sie einen beträchtlichen Bodensatz in denselben. Nach einigen Stunden verkorkt man die Flaschen. Die Hefe unterhält dann eine ziemlich lebhafte Gährung, es scheidet sich noch eine beträchtliche Menge von Ferment aus, und die Menge der gebildeten Kohlensäure wird so grofs, dass sie die Flaschen zersprengt, wenn das Bier nicht wenige Tage nachdem es auf Flaschen gezogen ist, getrunken wird.

Es ist zu bedauern, dass man die Sorgfalt, welche man auf die Darstellung von Lagerbieren anwendet, durchaus nicht auf die Bereitung der leichten Flaschenbiere ausdehnt. Man bereite eine 8 bis 9procentige Würze aus schwach gedarrtem Malze und mit wenig Hopfen, stelle diese nach raschem Abkühlen bei einer Temperatur von 15 bis 17° C. mit guter Oberhefe an, lasse die lebhafte Gährung in einem kühlen Lokal verlaufen, leite die Nachgährung auf Fässern, wie es oben beschrieben worden, fülle dann das vollkommen klare Bier auf Flaschen, und man wird nach einigen Tagen ein Getränk erhalten, welches für gewöhnlich gewiss weit heilsamer ist, als die jetzt so häufig vorkommenden schweren Lagerbiere, die den leichten Haustrunk ganz zu verdrängen drohen.

Zur Darstellung haltbarer Biere sind nur die Jahreszeiten, in denen die Temperatur der Luft weder sehr hoch noch sehr niedrig ist, also das Frühjahr und der Herbst, geeignet, indem fast allen bei dem Bier-

Digitized by Google

brauen vorkommenden Operationen und Processen eine Temperatur der Luft von 8 bis 15° C. am günstigsten ist. Bei grofser Wärme lässt sich der Malzprocess schwierig leiten, wird die Meische leicht seihsauer, erfolgt die Abkühlung der Würze nicht rasch genug und wird die Temperatur bei der Gährung leicht zu hoch. Wenn auch der nachtheilige Einfluss einer zu hohen Temperatur der Luft bei dem einen und andern Processe durch sehr zweckmäfsige Locale gehoben werden kann, so ist diefs doch nicht bei allen der Fall, und namentlich nicht bei dem Meischen und Abkühlen. In der wärmern Jahreszeit muss selbst die Würze für die Schmalbiere während der Nacht auf dem Kühlschiffe gekühlt werden. Grofse Kälte ist besonders der Darstellung des Malzes hinderlich, man erhält schwierig ein gleichförmig gewachsenes Malz und dasselbe kann nicht lufttrocken gemacht werden. Aus diesem Grunde wird zweckmäfsig in den bedeutendern Brauereien die Darstellung des Jahresbedarfs an Malz während der Frühjahrs- und Herbstmonate ausgeführt, und in diesen Monaten braut man auch die besten Lagerbiere. Das Frühjahr ist in unseren Gegenden besonders geeignet zur Erzielung der haltbarsten Biere, weil in demselben die trockenen Ostwinde, welche die Abkühlung der Würze auf den Kühlschiffen ungemein beschleunigen, die herrschenden sind. Daher schätzt man die Märzbiere als ausgezeichnete Lagerbiere.

Die wesentlichen Bestandtheile des Bieres sind, aufser dem als Auflösungsmittel dienenden Wasser: Kohlensäure, Alkohol, Zucker, Gummi, eine geringe Menge stickstoffhaltiger Substanzen, ferner der Bitterstoff und das Aroma des Hopfens und das Aroma des Darrmalzes, wenn das Bier aus Darrmalz bereitet und seine Würze mit Hopfen gekocht wurde. Den Zucker und das Gummi, überhaupt die beim Verdampfen des Bieres zurückbleibenden Stoffe zusammen, umfasst man mit dem Namen Extract oder Malzextract. Das quantitative Verhältniss der Bestandtheile des Bieres ist ungemein verschieden; in den Artikeln **Bier**, **Untersuchung desselben**, und **Hallymeter** sind die Methoden zur Ermittlung desselben angegeben. Sehr alkoholreiche Biere nennt man starke Biere; Biere, welche viel Malzextract enthalten, heifsen substanziöse Biere. Starke substanziöse Biere, wie der englische Porter und das Ale sind, erfordern den gröfsten Aufwand an Malz; starke, nicht substanziöse (trockene) Biere, wie die baierschen Biere, erfordern nicht mehr Malz, als leichte substanziöse Biere. In den starken englischen Lagerbieren finden sich 6 bis 10 Proc. Alkohol, in unseren Lagerbieren 3 bis 6 Proc., in den leichten Bieren $1\frac{1}{2}$ bis 3 Procent. Sehr substanziöse Biere hinterlassen beim Verdampfen 8 bis 15 Proc. Malzextract, trockne Biere 4 bis 8 Proc. Die Menge der Kohlensäure beträgt zwischen 0,1 bis 0,2 Procent.

Digitized by Google

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der chemischen Untersuchung einiger Biersorten.

Namen der Biere.	Gewicht in Procenten an:				Namen des Analytikers.
	Wasser	Malzextract	Alkohol	Kohlensäure	
Augustiner Doppelbier in München	88,36	8,0	3,6	0,14	Kaiser.
Salvatorbier in München	87,62	8,0	4,2	0,18	»
Bock aus dem königl. Hofbrauhause in München	88,64	7,2	4,0	0,16	»
Schenkbier aus einer baierschen Landbrauerei	92,94	4,0	2,9	0,16	»
Bock in Braunschweig nach Münchener Art gebraut	88,50	6,50	5,00	nicht bestimmt.	Balhorn.
Lagerb. in Braunsch. nach baierscher Art gebraut	91,10	5,4	3,50		Otto.
Braunschweiger süfses Schmalbier	84,70	14,0	1,30		»
Braunschweiger Mumme	59,2	39,0	1,8	0.1	Kaiser.

O.

Bier, Untersuchung desselben. Eine Untersuchung des Biers kann entweder die Bestimmung der Menge und Beschaffenheit der wesentlichen oder erlaubten Bestandtheile desselben bezwecken, oder sie kann die Ermittelung fremdartiger unerlaubter Stoffe, welche durch fehlerhafte Bereitung oder absichtliche Zumischung hineingekommen sind, zum Zwecke haben.

Die erste Art der Untersuchung ist durch die Aufmerksamkeit, welche ihr Fuchs, Kaiser, Zenneck und Andere geschenkt haben, auf einen hohen Grad von Vollkommenheit gebracht worden. Der chemischen Untersuchung muss die Prüfung durch die Sinne vorangeben, da mehrere Bestandtheile des Biers nur durch diese nachgewiesen und annähernd ihrer Menge nach bestimmt werden können. Das Bier muss vollkommen klar seyn; trübe Beschaffenheit deutet an, dass das Bier entweder nicht gehörig gegohren hat oder dass die Bildung der Essigsäure beginnt. Die mehr oder weniger dunkle Farbe des Biers entscheidet über den Grad der Darrung, welche das Malz erlitten, auch über die Art und die Dauer des Würzekochens (Seite 781). Der Schaum, welcher sich beim Einschenken des Biers zeigt, wird nach der Art des Bieres und je nachdem dasselbe auf Fässern oder auf Flaschen gelagert, immer sehr verschieden stark seyn. Bei Lagerbieren muss er milchicht seyn, nämlich aus sehr kleinen Bläschen bestehen und sich lange halten. Bier, welches wenig Kohlensäure enthält, wird matt oder schaal genannt. Der Geruch des Bieres ist ein sehr gemischter, indem er von dem *Hopfenöle*, dem Aroma des Darrmalzes, dem Weingeiste und der Kohlensäure herrührt. Ein Zusatz von Kochsalz und gelindes Erwärmen lassen den Geruch des Hopfens stark hervortreten und gestatten, über die Menge und Güte des angewandten Hopfens ein Urtheil zu fällen. Durch den Geschmack lässt sich entscheiden, ob das Bier substanziös ist; man fühlt nämlich auf der Zunge die Consistenz, den Körper, des Biers, und kann dadurch schon annähernd die Menge des Malzextracts beurtheilen. Der Geschmack belehrt fast noch besser als der Geruch über die Menge und Beschaffenheit des angewandten Hopfens.

Digitized by Google

Die Bestandtheile des Biers, welche gewöhnlich allein genau quantitativ bestimmt werden, sind: das Malzextract, der Alkohol, das Wasser und die Kohlensäure. Da die Menge der letztern nur 0,1 bis 0,2 Proc. vom Gewichte des Biers beträgt, und da aus dem mehr oder weniger starken Schäumen leicht auf die gröfsere oder geringere Menge geschlossen werden kann, so kann man die Untersuchung in den meisten Fällen auf die quantitative Bestimmung des Malzextracts und des Alkohols beschränken, woraus sich dann auch die Menge des Wassers ergiebt. Mit Zuziehung desjenigen, was die Sinne in dem Biere angezeigt haben, erhält man dann ein deutliches Bild von der Beschaffenheit des Biers.

Zur Ermittelung des Gehalts an Malzextract wird eine gewogene Menge des Biers vorsichtig verdampft. Der Rückstand ist das Malzextract. Man erhält indess auf diese Weise den Gehalt fast immer ein wenig zu hoch, da die vollständige Austrocknung des Rückstandes eine ziemlich hohe Temperatur verlangt, welche man wegen leicht erfolgender Zersetzung nicht geben darf.

Zur Bestimmung des Alkohols wird eine gewogene Menge des Biers aus einer Retorte der Destillation unterworfen, das Destillat gewogen und aus dem specif. Gew. der Alkoholgehalt desselben bestimmt. Geben z. B. 5000 Gran Bier 2400 Gran Destillat von 0,983 specif. Gewichte, so enthält dasselbe 4,8 Procent Alkohol. Weingeist von 0,983 specif. Gewichte enthält nämlich 10 Gewichtsprocente Alkohol (Seite 215), und es sind daher in 2400 Gran der Destillation 240 Gran Alkohol enthalten, wonach der Alkoholgehalt des Bieres sich wie angegeben herausstellt (5000 : 240 = 100 : 4,8). Man kann auch das Destillat, nachdem es gewogen, mittelst des Alkoholometers von Tralles auf den Alkoholgehalt prüfen und die Volumenprocente in Gewichtsprocente verwandeln. Bei vorsichtigem Operiren erhält man nach dieser Methode Resultate, welche völlig die erforderliche Genauigkeit besitzen.

In dem Artikel Bier ist Seite 779 angegeben worden, dass die Auflösungen von Malzextract und von Zucker bei gleichem specif. Gewichte einen gleichen Gehalt, jene an Malzextract, diese an Zucker besitzen. Wenn man daher eine gewogene Menge Bier bis zur Verjagung der Kohlensäure und des Alkohols erhitzt und den Rückstand mit Wasser wieder genau bis zu dem angewandten Gewichte des Biers verdünnt, so kann aus dem specif. Gewichte dieser Flüssigkeit der Gehalt an Malzextract genau bestimmt werden. War nun auch das specif. Gewicht des Biers vor dem Erhitzen genau ermittelt worden, so kann aus der Differenz der specif. Gewichte auch der Alkoholgehalt des Biers berechnet werden, denn das specif. Gewicht des Biers wird vor dem Erhitzen um denselben Betrag geringer seyn, um welchen das specif. Gewicht eines Branntweins, von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere, geringer als das des Wassers seyn wird. Die Kohlensäure, welche das Bier enthält, hat auf diese Bestimmung des specif. Gewichts nur unbedeutenden Einfluss; man kann dieselbe aber auch durch sehr gelindes Erwärmen und Schütteln wenigstens zum gröfsten Theil entfernen. Einige Beispiele werden das Verfahren deutlich machen.

Das specif. Gewicht eines Bieres wurde gefunden zu: 1,025; nach der Entfernung der Kohlensäure und des Alkohols durch Verkochen, und nach Verdünnung des Rückstandes mit Wasser, bis zum Gewichte des Bieres, zu: 1,032. Einem specif. Gew. von 1,032 entspricht ein Gehalt an Malzextract von 8 Procent, wie die Seite 779 angegebene Tabelle

Digitized by Google

lehrt. Die Differenz zwischen den specif. Gewichten (1,032 — 1,025) beträgt 0,007; um diesen Betrag wird ein Weingeist von gleichem Alkoholgehalte mit dem Biere leichter seyn als Wasser, er wird also ein specif. Gewicht von 0,993 (1,000 — 0,007) besitzen. Ein specif. Gewicht von 0,993 entspricht aber 4 Gewichtsprocenten oder 5 Volumenprocenten Alkohol, wie es die folgende kleine Tabelle lehrt.

Alkoholprocente	Specif. Gewicht bei 14° R., wenn die Procente sind	
	Gewichtsprocente	Volumprocente
12	0,9806	0,9834
11	0,9817	0,9846
10	0,9830	0,9859
9	0,9844	0,9873
8	0,9860	0,9887
7	0,9878	0,9901
6	0,9897	0,9915
5	0,9914	0,9929
4	0,9931	0,9943
3	0,9948	0,9957
2	0,9965	0,9971
1	0,9982	0,9985

Dass man zur Ermittlung des specif. Gewichtes jedes genaue Aräometer anwenden kann, für welches die den verschiedenen Graden desselben entsprechenden specif. Gewichte bekannt sind, brauchte wohl kaum erwähnt zu werden. Zeigt z. B. ein Bier 4 Grad am Procentsaccharometer (Seite 780) nach dem Verkochen und Verdünnen mit Wasser 5½ Grad, so enthält dasselbe 5½ Procent Malzextract und 2,5 Procent Alkohol. 4 Grade des Saccharometers entsprechen nämlich einem specif. Gewichte von 1,016 (Seite 779) 5½ Grad einem specif. Gewichte von 1,022; die Differenz 0,006 entspricht einem specif. Gewicht von 0,994 zeigt also 3,5 Gewichtsprocente oder 4 Volumprocente Alkohol an. So leicht ausführbar und vortrefflich die eben beschriebene Methode der quantitativen Bestimmung des Malzextracts und des Alkohols im Biere auf den ersten Blick auch erscheint, so muss derselben doch bei näherer Betrachtung entgegnet werden, dass sie wegen der nur unbedeutenden Differenzen im specif. Gewichte, mit welchen sie es zu thun hat, die sehr genaue Bestimmung des specif. Gewichts durch feine Waagen oder sehr genaue Aräometer und die Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaafsregeln erfordert. Mit Hülfe eines für den Zweck besonders genau angefertigten Aräometers, mit sehr dünner Scalenröhre, dürften noch am besten Zutrauen verdienende Resultate erhalten werden.

Fuchs hat zur Bestimmung des Gehaltes an Malzextract und Alkohols im Biere eine eigenthümliche Methode ersonnen, die in dem Artikel Hallymeter beschrieben ist; siehe daher diesen Artikel.

Die Menge der Kohlensäure kann auf die Weise bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge des Bieres erhitzt, und das Kohlensäuregas unter Beobachtung der bekannten Handgriffe und Vorsichtsmaafsregeln in dem pneumatischen Apparate auffängt. Aus dem Volumen des Gases wird das Gewicht berechnet.

Der Kohlensäuregehalt des Bieres ergiebt sich auch aus dem Ge-

Digitized by Google

wichtsverluste, welchen das Bier erleidet, wenn man dasselbe so erwärmt, dass der Alkohol und das Wasser nicht gleichzeitig verflüchtigt worden. Man verschliefse hierzu die Digerirflasche, welche das gewogene Bier enthält, mit einem Korke, in welchem eine gebogene mit Chlorcalciumstücken angefüllte Kugelröhre befestigt ist und erwärme das Bier sehr langsam, bis fast zum Kochen. Das Kohlensäuregas entweicht, der Alkohol und der Wasserdampf werden von dem Chlorcalcium zurückgehalten. Die Gewichtsdifferenz, welche der ganze Apparat vor dem Versuche und nach demselben zeigt, giebt die Menge der Kohlensäure an.

Selten nur dürfte eine nähere Untersuchung des Malzextractes erforderlich seyn. Die Hauptbestandtheile desselben, Stärkezucker und Stärkegummi, lassen sich durch mäfsig starken Weingeist trennen. Man weicht das Extract mit etwas Wasser zu einem dünnen Syrup auf und setzt zu demselben starken Weingeist hinzu, so lange noch Ausscheidung von Gummi erfolgt. Die klare und braune Zuckerlösung lässt sich leicht von dem zähen Gummi abgiefsen, und letzteres kann durch wiederholte Behandlung auf angegebene Weise fast vollständig von dem Zucker befreit werden. Auch durch Gährung und Bestimmung des Alkohols lässt sich die Menge des Zuckers im Malzextracte bestimmen. In dem Stärkegummi kann durch Jod die Gegenwart oder Abwesenheit von unverändertem Stärkemehl dargethan werden.

Die Untersuchung des Bieres auf unerlaubte Zusätze oder auf fremdartige durch schlechte Bereitung oder durch Verderbniss entstandene Körper giebt, gerade in den Fällen, wo dieselbe von besonderer Wichtigkeit wäre, so wenig sichere Resultate, dass sie nur Muthmafsungen gestattet. Fremdartige Bitterstoffe und betäubende Stoffe nämlich, wie sie aus der Quassia, der Aloe, den Kokkelskörnern und anderen Substanzen, welche die Brauer zusetzen sollen, in das Bier gelangen, lassen sich durch chemische Agentien mit Bestimmtheit nicht nachweisen, und wir müssen daher durch ihre Wirkung auf die Sinne und den Organismus überhaupt, auf die Gegenwart derselben schliefsen, wobei indess dem Brauer leicht Unrecht geschehen kann. Fremde Bitterstoffe und scharfe Stoffe geben sich noch am deutlichsten durch den Geschmack des Malzextractes zu erkennen. Bier, welches betäubende Stoffe enthält, soll, nachdem es durch Erhitzen vom Weingeist befreit worden, wie Döbereiner angiebt, die Pupille eines Katzenauges erweitern, in welches man dasselbe bringt.

Zusatz von Branntwein kann man bei grofsem Alkoholgehalte und geringem Gehalte an Malzextract vermuthen; auch giebt sich der Branntwein im Destillate durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen. Essigsäure wird leicht durch den Geschmack und durch die stark saure Reaction des Destillats und des Rückstandes erkannt. Fremdartige aromatische Substanzen, wie sie aus Pomeranzen, aus Kalmus u. s. w. in das Bier gelangen, können ebenfalls nur durch den Geschmack des Biers, des Destillats oder des Rückstandes ermittelt werden. Die Gegenwart von unorganischen Beimengungen, so namentlich von Metallen, wie Kupfer, Blei, Eisen wird auf dem gewöhnlichen analytischen Wege in der Asche des Biers leicht nachgewiesen. Kochsalz setzt man hier und da der Bierwürze beim Kochen zu, und es kann dieser Zusatz, wenn es nicht in zu beträchtlicher Menge gegeben ist, nicht als eine Verfälschung betrachtet werden. Am ausführlichsten hat Zenneck den Ge-

Digitized by Google

genstand in seiner Anleitung zur Untersuchung der Biere, München 1834, behandelt. *O.*

Bildstein s. Agalmatholith.

Bilsen s. Hyoscyamin.

Bimsstein. Jene blasigen, schwammigen Massen, welche wahrscheinlich durch plötzliche Einwirkung von Wasserdampf auf glühend flüssiges trachytisches Gestein in Vulkanen sich erzeugt haben, sind nicht immer von gleicher chemischer Beschaffenheit, im Wesentlichen aber sind es Silikate von Thonerde, welche etwas (bis 6 Proc. nach Berthier) Alkali enthalten. Abich fand selbst 6,21 Procent Natron und 3,98 Procent Kali im Bimsstein von Ischia und dem der Campi phlegraei. *R.*

Binellisches Wasser s. Aqua Bindli.

Birkenkampher s. Betulin.

Birkensaft. Der im Frühjahre durch Anbohren des Stammes der Birke (*Betula alba*) erhaltene Saft ist farblos, wasserhell, ein wenig süfslich schmeckend und von schwach saurer Reaktion. Sein spec. Gew. ist 0,980. Nach Brandes enthält derselbe: Schleimzucker, färbenden Extractivstoff, Gummi, saures weinsaures Kali, essigsaures Kali, schwefelsauren Kalk und eine unbestimmte stickstoffhaltige Substanz in geringer Menge. Der Schleimzucker ist ursprünglich wahrscheinlich als krystallisirbarer Zucker vorhanden, der durch den Einfluss der Weinsäure und des Abdampfens verwandelt worden ist. Der Gehalt der Birken an Saft ist sehr veränderlich. Geisseler rechnet auf eine mittlere Birke 8 Quart. Saft. Derselbe erhielt aus 16 Unzen Saft von 1,04 spec. Gew. 109 Gran eines zähen, süfsen Zuckersyrups. — Der Birkensaft wird als Maikur getrunken und zu Bereitung von Birkenwein, Birkenbier benutzt. *J. L.*

Bisam s. Moschuss.

Bisam, künstlicher, s. Bernsteinöl.

Bismuth s. Wismuth.

Bisuccinamid. — Erwärmt man wasserfreie Bernsteinsäure in trocknem Ammoniakgas, so schmilzt sie unter Erhöhung der Temperatur, man beobachtet eine Abscheidung von Wasser und die Bildung eines blendend weifsen, in Rhomben sublimirenden Körpers, welchen d'Arcet, der ihn entdeckte, Succinamid nennt. Die Analyse desselben führt zu der Formel $C_8H_6O_4 + N_2H_4$, welche zeigt, dass sich von der als wasserfrei betrachteten Säure 1 At. Wasser und 1 At. Sauerstoff, so wie 1 Aeq. Wasserstoff von dem Ammoniak getrennt haben. — Das Bisuccinamid ist in Aether wenig löslich, leichter in Alkohol; es krystallisirt aus diesen Auflösungen in regelmäfsigen Krystallen. Durch Erhitzen mit Kalilauge entwickelt es schwierig Ammoniak.

Löst man diesen Körper in Wasser auf und lässt die Flüssigkeit an der Luft verdampfen, so erhält man daraus schöne, farblose, durchsichtige, rhomboëdrische Krystalle, verschieden in ihrer Zusammensetzung von dem Succinamid durch zwei Atome Wasser, welche mehr darin vorhanden sind, $C_8H_6O_5 + N_2H_8O$ oder $C_8H_{14}N_2O_6$. Die Auflösung die-

Digitized by Google

ser Verbindung ist ohne Wirkung auf Metallsalze; Bleisalze werden namentlich nicht dadurch gefällt.

Das Bisuccinamid ist von d'Arcet unter dem Namen Succinamid beschrieben worden, es hat nach der Entdeckung des eigentlichen Succinamids den Namen Bisuccinamid erhalten. Die Amide haben im Allgemeinen eine der Säure, deren Namen sie tragen, ähnliche Constitution; eigentliche Amide sind aus organischen Säuren entstanden, in denen ein Atom Sauerstoff hinweggenommen und ersetzt sich findet durch 1 At. Amid; so ist Oxalsäure $C_2O_2 + O$ und Oxamid $C_2O_2 + Ad$. Ein diesen Amiden vollkommen analoger Körper entsteht bei Behandlung des bernsteinsauren Aethyloxyds mit Ammoniak, $C_4H_4O_2 + Ad$, und von diesem unterscheidet sich das von d'Arcet beschriebene dadurch, dass es, doppelt genommen, die Elemente von 1 Atom Amid und 1 At. Wasser weniger enthält. Bis jetzt ist übrigens noch keinem andern Chemiker die Darstellung des d'Arcet'schen Bisuccinamids gelungen. *J. L.*

Bitter s. Bitterstoff.

Bitter, Welter's, s. Kohlenstickstoffsäure.

Bittererde s. Talkerde.

Bitterkalk (Bitterspath), ein in den Formen des drei- und eingliedrigen Systems krystallisirendes Mineral, dessen Hauptrhomboëder einen Endkantenwinkel von 106° 15′ hat. Die derben körnigen Abänderungen, welche in grofser Verbreitung als Gebirgsmassen auftreten, heifsen Dolomit. Es ist eine Verbindung von kohlensaurer Kalk- und Talkerde, aber in verschiedenen Verhältnissen. Die Mehrzahl enthält jedoch 1 At. eines jeden Carbonats, $= (CaO + CO_2) + (MgO + CO_2)$. Dagegen enthalten die Abänderungen von Liebenstein und Bilin 3 At. Kalkcarbonat gegen 2 At. Talkerdecarbonat; die von Hall in Tyrol, von Taberg und der sogenannte Guhrhofian 2 At. Kalkerde gegen 1 At. Talkerde, und der Konit 1 At. Kalkerde gegen 3 At. Talkerde. *R.*

Bitterkeit. Eigenthümliche Empfindung der Geschmackorgane, die vorzugsweise mit dem hintern Theile der Zunge und im Gaumen wahrgenommen wird und länger andauert, als jeder andere Geschmack. Im Gegensatz zur Süfsigkeit erzeugt die Bitterkeit durch die Geschmackorgane eine den Meisten unangenehme Empfindung. Der bittere Geschmack ist entweder ein sogenanntes reines Bitter, oder er ist durch Beimischung von Süfs, Sauer u. a. m. modificirt und dadurch häufig noch unangenehmer, ekelerregend.

Die Bitterkeit einer Substanz weist nicht, wie der saure Geschmack, auf einen bestimmten chemischen Charakter derselben oder eines ihrer Bestandtheile hin, noch steht sie in einem nachweisbaren Zusammenhange mit der Form und den übrigen Eigenschaften eines Körpers. Sie findet sich vorzugsweise in dem Pflanzenreiche und dessen Produkten, und eine Reihe ähnlicher Stoffe aus demselben hat den Namen der Bitterstoffe erhalten. Minder zahlreich ist die Gruppe der vegetabilischen Basen, welche sich durch einen bittern Geschmack auszeichnen. Auch viele ätherische Oele besitzen einen Geschmack, der bitter, zugleich aber brennend, scharf, aromatisch ist. Das Thierreich liefert einen einzigen bittern Stoff in der Galle. In der anorganischen Natur sind es allein die Salze der Bittererde, die einen bittern Geschmack besitzen.

Digitized by Google

Unter den künstlichen Produkten ist die Bitterkeit einer Anzahl von Stoffen eigenthümlich, die durch die Zersetzung organischer Stoffe mittelst Salpetersäure entstehen, und daher auch wohl künstliche Bitterstoffe genannt werden. *S.*

Bitterklee (Fieberklee; *Herba Trifolii fibrini*). Unter diesem Namen ist das Kraut von *Menyanthes trifoliata* in der Medicin gebräuchlich. Nach der Untersuchung von Trommsdorff enthält der ausgepresste Saft desselben: extraktiven Bitterstoff (Menyanthin); Inulin; eine eigene stickstoffhaltige Materie; braunes Gummi; Eiweifs; Blattgrün; Aepfelsäure; essigsaures Kali. — Der Saft wird in der Heilkunde sowohl für sich, als auch zu Extrakt verdampft angewendet, und letzteres ist, da es keinen Gerbstoff enthält, vorzugsweise geeignet, den Eisensalzen beigesellt zu werden. *S.*

Bittermandelöl, fettes, wird durch kaltes Auspressen der gestofsenen bitteren Mandeln erhalten. Es ist gelb, geruchlos, enthält keine Spur flüchtiges Bittermandelöl und scheint mit dem fetten Oel der süfsen Mandeln identisch zu seyn. Indessen unterscheidet es sich davon durch eine Reaction mit Salpetersäure, es wird dadurch grün. *Wr.*

Bittermandelöl, flüchtiges oder aetherisches, s. Benzoylwasserstoff.

Bittermandelölschwefelsäure, eine von Mitscherlich beobachtete, noch nicht näher untersuchte Säure, die bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzoylwasserstoff entsteht, in Wasser löslich ist und mit Baryt ein lösliches Salz bildet. *Wr.*

Bittermandelwasser (*Aqua amygdalarum amararum*), ein als Arzneimittel sehr wichtiges pharmaceutisches Praeparat. Es ist eine Auflösung von blausäurehaltigem Bittermandelöl in Wasser. Das Wasser, welches bei der Darstellung des flüchtigen Bittermandelöls mit diesem übergeht, ist eine solche Auflösung (s. Benzoylwasserstoff). Aber als pharmaceutisches Praeparat betrachtet, muss es eine bestimmte, vorgeschriebene Menge von Blausäure enthalten, es muss mit Anwendung vorgeschriebener Mengen von bitteren Mandeln und Wasser bereitet seyn. Gewöhnlich pflegt man ihm auch Alkohol zuzusetzen, weil man es dadurch reicher an Oel und besser unverändert erhalten zu können glaubt. Uebrigens sind die Vorschriften der verschiedenen Pharmacopöen hinsichtlich der anzuwendenden Mengen nicht übereinstimmend, das Präparat wird also in den verschiedenen Ländern mit verschiedenem Gehalt an blausäurehaltigem Oel bereitet und von den Aerzten angewendet.

Die preufsische und hannoversche Pharmacopöe geben folgende Vorschrift: Zwei Pfund bittere Mandeln werden gestofsen, mit 10 Pfund kaltem Wasser vermischt, 4 Unzen *Spiritus vini rectificatissimus* zugegeben und die Masse 12 Stunden lang verschlossen stehen gelassen. Alsdann werden davon 2 Pfund abdestillirt, welche das Präparat sind.

Nach der sächsischen Pharmacopöe wird die 3fache Menge Wassers abdestillirt, nach der Pariser die doppelte. Nach der letzteren wird kein Alkohol zugegeben, und das Destillat vom abgeschiedenen Oel durch ein nasses Filtrum getrennt.

Zweckmäfsig ist es, die Mandelmasse zuvor durch Pressen möglichst vom fetten Oel zu befreien. Wie bei der Darstellung des flüchtigen

Digitized by Google

Bittermandelöls hat man sich besonders vor dem Anbrennen der Masse in Acht zu nehmen, daher auch hier wohl die Destillation zweckmäfsig durch Dampf bewirkt werden kann. Vor Allem aber ist für gute Abkühlung zu sorgen, damit nicht, wie es besonders zu Anfang geschehen kann, sich Blausäure verflüchtige. Der Zusatz von Alkohol scheint ganz zwecklos zu seyn, denn wenn sich auch ohne ihn anfangs Oel abscheidet, so löst es sich doch bei der obigen Wassermenge später vollständig wieder auf. Das Präparat muss wohl verschlossen, kühl und vorm Licht geschützt, aufbewahrt werden.

Das Bittermandelwasser ist eine schwach milchige trübe Flüssigkeit von starkem Geruch und Geschmack nach blausäurehaltigem Bittermandelöl. Oefters ist es anfangs klar und wird erst später trübe; zuweilen setzt es feine wollige Flocken ab, die Benzimid zu seyn scheinen. Das ohne Alkohol bereitete wird nach einiger Zeit klar; indessen findet auch bisweilen das Umgekehrte Statt. Es ist giftig. Vom Kirschlorbeerwasser lässt es sich leicht dadurch unterscheiden, dass es beim Vermischen mit kaustischem Ammoniak bald stark milchig wird, was mit jenem erst nach längerer Zeit und lange nicht so stark geschieht.

Das nach der preufs. Pharmacopöe bereitete Wasser soll in einer Unze $1^1/_{14}$ Gran wasserfreie Cyanwasserstoffsäure enthalten. Im Durchschnitt enthält das Bittermandelwasser 1,20 Procent Oel oder 0,175 Proc. Blausäure (Duflos). Diese Blausäure lässt sich, weil sie eigentlich im flüchtigen Oel aufgelöst enthalten ist, nicht unmittelbar durch salpetersaures Silberoxyd abscheiden. Erst nachdem man dem mit der Silberauflösung vermischten Wasser Ammoniak zugesetzt, und dieses nach einiger Zeit wieder durch einen schwachen Ueberschuss von Salpetersäure neutralisirt hat, lässt sich die Blausäure vollständig als Cyansilber abscheiden. Hierauf gründet sich die beste Methode zur quantitativen Bestimmung des Blausäuregehaltes in diesem Präparat. Die ehemals übliche Methode, das Wasser mit etwas Kali, darauf mit einem Eisenoxyd-Oxydulsalz und endlich mit Salzsäure zu versetzen, wodurch die Blausäure als Berlinerblau gefällt wird, ist ungenau.

Das Bittermandelwasser ist ein unsicheres Präparat wegen des ungleichen Blausäuregehalts, der, je nach der Sorgfalt bei der Bereitung und nach der Güte der angewandten bitteren Mandeln, die nicht selten mit süfsen Mandeln und anderen Kernen verfälscht sind, verschieden ausfällt. Dasselbe, wie man vorgeschlagen hat, auf die Art zu bereiten, dass man eine bestimmte Menge Bittermandelöl in einer bestimmten Menge Wassers auflöst, giebt eben so wenig ein Präparat von constanter Zusammensetzung, da der Blausäuregehalt des Oels ganz verschieden ist. Auch erleidet dieses Wasser leicht Veränderungen bei der Aufbewahrung, namentlich in schlecht schliefsenden Gefäfsen. Daher der von J.L. und Wr. gemachte Vorschlag, statt dieses Präparats eine jedesmal frisch zu bereitende Auflösung von Amygdalin in einer Emulsion von süfsen Mandeln anzuwenden (Vgl. d. Art. Amygdalin p. 332.). *Wr.*

Bittersalz s. schwefelsaure Talkerde.

Bitterstoff (Bitter; *Principium amarum*). Der bitter schmeckende, extractartige Bestandtheil vieler Vegetabilien, daher auch häufig bitterer Extractivstoff oder extractiver Bitterstoff genannt.

Digitized by Google

Darstellung. Bittere Pflanzentheile werden mit Wasser erschöpft, oder, wenn sie saftig sind, ausgepresst und die erhaltenen Flüssigkeiten erhitzt und durch Eindampfen concentrirt. Es wird dadurch aus den meisten ein unlöslicher Bodensatz abgeschieden, der aus Eiweiſs, Extractabsatz und Kalksalzen besteht, und welchen man entfernt. Die filtrirte Flüssigkeit wird zum Extract verdampft, welches man mit wässrigem Alkohol behandelt, der daraus, mit Hinterlassung von Stärkemehl, Gummi, Kali- und Kalksalzen, den Bitterstoff in reinerem Zustande auszieht. Oder man bereitet aus dem Vegetabil sogleich mit wässrigem Alkohol ein Extract, welches man mit Wasser behandelt, das unter Rücklassung von Harz den Bitterstoff auszieht. In beiden Fällen erhält man den Bitterstoff nach dem Eindampfen als ein dunkelgefärbtes Extract, das meist noch verunreinigt ist mit Zucker, Harz, essigsaurem Kali und anderen Salzen und färbenden Stoffen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol lassen sich denselben das Harz und manche Salze entziehen. Auch gelingt es, mehrere Salze zu entfernen, wenn die alkoholische Lösung des Bitterstoffs mit etwas Schwefelsäure versetzt wird, worauf die gebildeten schwefelsauren Salze, als unlöslich in Alkohol, herausfallen. Die überflüssige Schwefelsäure wird durch kohlensaures Bleioxyd entfernt. Der Zucker kann bei Zusatz von etwas Hefe durch die Gährung zerstört werden Die färbenden Stoffe werden groſsentheils durch eine Auflösung von Bleizucker niedergeschlagen. Nach Entfernung dieses Niederschlages fällt man die filtrirte Flüssigkeit mit basisch essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag mit ein wenig kaltem Wasser aus, zersetzt ihn, mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft. Es scheint jedoch, als ob nach diesem für die Reinigung der meisten Bitterstoffe anwendbaren Verfahren manche fremdartige Stoffe denselben nicht entzogen werden könnten.

Eigenschaften. Der Bitterstoff ist eine nicht krystallisirbare, gelbe oder braun gefärbte Substanz, durchscheinend und nach dem vollständigen Austrocknen spröde, von muschlichem Bruch, pulverisirbar. Er ist schwerer als Wasser, geruchlos und von rein bitterem Geschmack; er ist löslich in Wasser und wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Bei der trocknen Destillation liefert der Bitterstoff Gasarten, eine saure, meist ammoniakhaltige Flüssigkeit, brenzliches Oel und Kohle. An der Luft erhitzt, bläht er sich auf und verbrennt mit schwacher Flamme, mit Hinterlassung einer schwammigen Kohle, die in der Regel mehr oder weniger Asche liefert.

Wenn die wässrige Lösung der Bitterstoffe öfter eingedampft wird, so verwandelt sie sich theilweise in unlöslichen Extractabsatz (Apothem). Ein ähnlicher Niederschlag entsteht daraus durch die Einwirkung des Chlors. Salpetersäure zersetzt denselben unter Bildung von Kleesäure und sogenanntem künstlichen Bitterstoff.

Von den Alkalien wird die Auflösung des Bitterstoffs dunkler gefärbt, ohne Fällung. Die Erden, namentlich Thonerde und die meisten Metalloxyde, besonders das basisch essigsaure Bleioxyd, erzeugen damit unlösliche oder schwerlösliche Niederschläge. Mit Leimauflösung bildet er keine unauflösliche Verbindung. Mehre Bitterstoffe werden bei längerem Sieden mit Holzkohle oder Thierkohle der Flüssigkeit entzogen, indem sie mit der Kohle eine Art von Verbindung bilden.

Digitized by Google

Die angeführten Eigenschaften erleiden jedoch häufig einige Modificationen durch geringe Beimengung fremder Stoffe, wie z. B. der Gerbsäure u. a. m.

Eine Anzahl von Bitterstoffen ist genau untersucht worden. Dieselben werden unter dem Namen der sie liefernden Vegetabilien, oder unter dem besonderen Namen beschrieben, welchen sie oft unpassender Weise erhalten haben. Die Pflanzenstoffe, deren bittern Bestandtheil man näher untersucht hat, sind:

Aloë (*Aloë spicata etc.*), Aloïn; Augusturarinde (*v. Bomplandia trifoliata*); Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*), Menyanthin; Bohnenbaum (*Cytisus laburnum*) Cytisin; Calmuswurzel (*Acorus calamus*); *Canella alba*; Cascarillrinde (*Croton eluteria*); Cardobenediktenkraut (*Centaurea benedicta*) Centaurin; *China bicolor*; Coloquinten (*Cucumis Colocynthis*) Colocynthin; Columbowurzel (*Menispermum palmatum*) Columbin; Copalchirinde (*Croton suberosus?*); Enzian (*Gentiana lutea*) Gentianin; Erdrauch (*Fumaria off.*); Hopfen (*Humulus Lupulus*) Lupulin; Isländisch Moos (*Cetraria islandica*) Cetrarin; Lilac (*Syringa vulgaris*); Löwenzahn (*Leontodon taraxacun*); Pomeranzen (*Citrus aurantium*) Aurantiin und Hesperidin; Quassia (*Quassia amara*) Quassiin; Rheinfarrn (*Tanacetum vulgare*); Schlangenwurz (*Aristolochia serpentaria*); Sennesblätter (*Cassia lanceolata etc.*) Cathartin; Tausendgüldenkraut (*Erythraea centaurium*); Wermuth (*Artemisia absinthium*); Wurmsamen (*Artemisia contra etc.*).

Aufserdem enthalten noch mehr Vegetabilien bittere Theile, wegen deren sie in der Heilkunde angewendet wurden und noch werden. Die medicinische Wirkung der meisten Bitterstoffe ist die sogenannte bittere oder magenstärkende. Einige derselben, wie der aus Columbowurzel, sollen giftig wirken. Das Cathartin und Cytisin wirken abführend.

S.

Bitterstoffe, künstliche, sind die bitter schmeckenden Zersetzungsprodukte genannt worden, welche die Salpetersäure mit vielen organischen Substanzen, wie Aloë, Indigo, Seide, Extracten etc. erzeugt. *S.*

Bittersüfs (*Stipites Dulcamarae*) werden die Stengel von *Solanum Dulcamara* genannt. Nach Pfaff enthalten sie: Picroglycion (Dulcamarin) 21,8 Proc.; ferner, thierisch-vegetabilische Materie; gummigen Extraktivstoff; lösliches Eiweifs mit Blattgrün; bitteres und scharfes Balsamharz; Kleber mit grünem Wachs; Spuren von Benzoësäure; gummigen Extractivstoff nebst einem mit einer Pflanzensäure verbundenen Schwefelkalksalze (?); kleesauren und phosphorsauren Kalk; Pflanzenfaser 62,0 Proc.; und nach Defosses auch Solanin.

Das Picroglycion wird frei von Solanin erhalten, indem man das wässrige Extract des Bittersüfses mit Alkohol erschöpft, denselben abdestillirt, den Rückstand in Wasser auflöst und die Auflösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd niederschlägt. Das überschüssige Bleisalz wird durch Schwefelwassertoff entfernt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Man behandelt das Product mit Essigäther, der beim freiwil-

Digitized by Google

ligen Verdunsten kleine Krystalle hinterlässt, die man zwischen Fliefspapier von der Mutterlauge befreit.

Die Krystalle des Picroglycions nehmen die Gestalt von Sternchen an und besitzen einen süfsen, zugleich bittern Geschmack; sie schmelzen sehr leicht und werden bei stärkerer Hitze unter Verkohlung zersetzt; sie sind löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Aus den Auflösungen wird das Picroglycion weder von Metallsalzen, noch von Gallustinktur niedergeschlagen.

Das Bittersüfs wird bei Hautkrankheiten angewendet und *soll bei* längerem Gebrauche wegen seines Soloningehaltes nachtheilige Wirkungen äufsern. *S.*

Bitterwasser. Eine eigene Klasse der Mineralwässer machen die Bitterwässer aus, deren vorherrschender Bestandtheil schwefelsaure Talkerde ist, welchem Salze sie vorzugsweise ihren bitteren Geschmack verdanken. Im Allgemeinen sind sie nicht häufig, und zeichnen sich auch nicht durch grofsen Reichthum an Bestandtheilen in quantitativer Hinsicht aus. Zu den am längsten bekannten gehört Epsom in der Grafschaft Surrey in England; in Deutschland sind es vorzugsweise einige Gegenden des Saatzer Kreises in Böhmen, insbesondere Püllna, Sedlitz, Saidschütz und Steinwasser. Einen grofsen Reichthum an Bitterwässern besitzt das asiatische Russland.

Die Gewinnung der böhmischen Mineralwässer ist eine ganz eigenthümliche. In der Gegend von Sedlitz und Saidschütz gräbt man Gruben in dem Mergel, aus welchem die oberen Erdschichten bestehen. Diese Gruben füllen sich nach und nach mit Wasser, welches um so reicher an Bestandtheilen ist, je trockener die Jahreszeit und je länger das Wasser in den Gruben stehen bleibt. Struve hat diesen Mergel näher untersucht, und darin 54,56 Kieselsäure, 7,44 Thonerde, 5,9 Eisenoxyd, 25,74 kohlensauren Kalk, 0,26 schwefelsauren Kalk, 1,86 Kalkerde, 1,44 Talkerde, 1,54 Kali und 1,24 Natron gefunden. Er betrachtet ihn als ein Gemenge von verwittertem Basalt, Quarzsand und kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk. Ein ähnliches Resultat gab die Untersuchung der Erde von Püllna. Dieser Mergel giebt das Material zur Erzeugung der Bitterwässer ab, wenn meteorisches Wasser ihn durchdringt, und Struve hat gezeigt, dass er durch Extraktion mit Wasser ein dem gewöhnlichen Bitterwasser in qualitativer und quantitativer Hinsicht ganz nahe kommendes Product liefert. Struve nimmt an, dass die schwefelsaure Talkerde durch gegenseitige Zerlegung des Talkerdesilikats und des Gipses entstehe. Die salpetersauren Salze, welche sich in diesen Bitterwässern vorfinden, aber nicht in dem sie erzeugenden Mergel sich nachweisen liefsen, leitet er aus der Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen in der Nähe, z. B. in dem grofsen Serpina-Morast, ab.

Zur Vergleichung dienen hier: I. die Analyse des Wassers von Püllna, ausgeführt von Struve; II. dieselbe von Ficinus; III. Die Analyse des Wassers von Saidschütz, von Struve; und IV. dieselbe von Berzelius.

Digitized by Google

Der Gehalt dieser Wässer ist in 1000 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefelsaures Natron . . .	16,12	1,32	3,05940	0,0940
Schwefelsaures Kali . . .	0,62	10,80	0,63724	0,5334
Schwefelsaure Talkerde . .	12,12	12,63	10,82528	10,9592
Schwefelsaure Kalkerde . .	0,34	0,10	0,19596	1,3122
Salzsaure Talkerde	2,56	2,50	0,22742	0,2825
Kohlensaure Kalkerde . . .	0,10	0,10	0,88620	—
Kohlensaure Talkerde . . .	0,83	0,30	0,14297	0,6492
Basisch-phosphorsaure Kalkerde	0,004	—	0,00208	—
Kieselsäure	0,02	—	0,01562	0,0047
	30,714			
Brommagnesium		0,08		
Salpetersaure Talkerde		0,60	1,33810	3,2778
Quellsatzsaure Talkerde		0,60		0,1389
Phosphorsaure Talkerde		0,04	Brom, Jod, Fluor,	
Lithion und Eisen-			Ammoniak, Metalloxyde	
oxydul		Spuren	—	Spuren
		29,07		23,6553
Schwefelsaurer Strontian			0,00599	
Eisen- und Manganoxyd			0,00221	
Basisch- phosphorsaure Thonerde			0,00156	
			17,3400	

Ficinus fand überdies in 15 Unzen Püllnaer Wasser: 0,49 Kubikzoll Kohlensäure; 0,21 Sauerstoffgas; 0,18 Stickgas.

Die unmittelbaren Resultate von Berzelius's Analyse (IV.) waren: Schwefelsäure 11,7640; Salpetersäure 2,3725; Quellsäure 0,1066; Kieselsäure 0,0047; Chlor 0,2007; Jod 0,0048; Kali 0,1884; Natron 2,6717; Kalkerde 0,5450; Talkerde 5,0961; Eisen- und Manganoxyd 0,0025; Zinnoxyd 0,004; Kohlensäure 0,33557. Der Zinngehalt kann von Olivin im zersetzten Basalt herrühren.

Aus beiden Analysen des Saidschützer Wassers ergiebt sich eine grofse Differenz in der Menge der festen Bestandtheile, wie es eine natürliche Folge der Witterung seyn muss.

Struve: »über die Nachbildung der natürlichen Heilquellen«, und Poggend. Ann. VII. 341. 429. Ficinus im Journ. f. prakt. Chemie X. 193. Berzelius in Poggendorffs Ann. LI. 138. *R.*

Bitumen, s. Erdharz.

Blätterdurchgang (blättriger Bruch, Spaltungsrichtung) ist diejenige Richtung, nach welcher krystallisirte Körper vorzugsweise und zwar mit ebener Fläche theilbar oder spaltbar sind. Er ist ein wichtiges Kennzeichen für viele derselben und zeigt die verschiedensten Grade der Vollkommenheit. Da er mit den äufseren Begränzungsflächen der Krystalle in einem nahen Zusammenhange steht und gewissermafsen dieselben im Inneren stetig wiederholt, so ist er auch für die Bestimmung der Form von entschiedener Wichtigkeit. *R.*

Blättererz, Blättertellur, Tellurblei, ein in dünnen Tafeln oder Blättern, welche Krystallen des viergliedrigen Systems angehören, vorkommendes Mineral, welches ein specifisches Gewicht = 7,0, eine schwärzlich bleigraue Farbe und Metallglanz hat. Vor dem Löthrohre

Digitized by Google

schmilzt es leicht, und hinterlässt nach längerem Blasen ein reines Goldkorn. Die Analysen von Klaproth und Brandes weichen sehr von der ab, welche Berthier geliefert hat. Aus der ersteren hat Berzelius geschlossen, das Blättererz sey PbTe, gemengt mit PbS und Au_2Te_3.

R.

Blätterkohle oder Schieferkohle, die am allgemeinsten vorkommende Abänderung der Steinkohle. *R.*

Blättertellur s. Blättererz.

Blätterzeolith s. Heulandit.

Blasenoxyd s. Cystin.

Blasensteine s. Harnsteine.

Blasensäure s. Cyanwasserstoffsäure.

Blasenstahl (*blistered steel*) s. Cementstahl.

Blasrohr s. Löthrohr.

Blattgelb (Xanthophyll; gelbes Chromül;) Farbestoff der im Herbste gelbgefärbten Blätter.

Das Blattgelb ist von Berzelius dargestellt und beschrieben worden. Es wird erhalten, indem man Blätter von Pflanzen, welche im Herbste eine intensive citronengelbe Farbe annehmen, z. B. von *Pyrus communis*, mehrmals mit Alkohol von 0,833 digerirt, so lange derselbe noch eine beträchtlich gelbe Farbe erhält. Die Auszüge werden bis auf $^1/_8$ abdestillirt, worauf sich beim Erkalten eine körnige Substanz abscheidet. Nach Entfernung derselben wird die Destillation fortgesetzt, bis nur noch das Wasser der natürlichen Feuchtigkeit der Blätter als eine braungelbe Flüssigkeit zurückbleibt, in welcher eine gelbe, weiche, schmierige Substanz schwimmt, die, mit dem körnigen Absatze vereint, das Blattgelb darstellt. Es ist in diesem Zustande verunreinigt mit einer kleinen Menge fetten Oeles und mit einer festen fetten Substanz, wovon es nicht absolut frei erhalten werden konnte. Ein Theil des Oeles kann demselben jedoch durch Digestion mit schwacher Kalilauge entzogen werden, welche nur wenig Blattgelb auflöst, und von dem festen Fette kann es durch Auflösen in kaltem Alkohol befreit werden, der das Fett zurücklässt.

Das Blattgelb selbst erscheint als ein gelbes, schmieriges Fett, welches bei 42° schmilzt und beim Wiedererstarren durchscheinend, dunkelgelb wird. Durch die Destillation wird es zersetzt und liefert ein bräunliches Oel und als Rückstand Kohle. Im Wasser ist es unlöslich; wird es damit übergossen und längere Zeit der Luft und dem Licht ausgesetzt, so wird es vollkommen gebleicht und in ein Fett verwandelt, welches in Alkohol schwerlöslich ist und aus der gesättigten heifsen Lösung desselben beim Erkalten in weifsen Flocken niederfällt. Das Blattgelb ist löslich in Alkohol, jedoch nicht in grofser Menge. Die Auflösung wird nicht gebleicht; durch Wasser wird sie zu einer blassgelben Milch getrübt, die sich schwierig klärt und ihr Ansehen auch nach dem Verdunsten des Alkohols noch beibehält. Aus der alkoholischen Auflösung scheidet sich das Blattgelb beim freiwilligen Verdunsten als eine körnige, krystallinische Masse ab. In Aether ist es in reichlicher Menge löslich und bleibt nach dessen Verdunsten durchscheinend gelb. Von concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt und zersetzt. Von Aetzkali wird es in geringer Menge aufgelöst; die Auflösung wird durch Luft

Digitized by Google

und Licht gebleicht und durch Säuren wird das Blattgelb in blassgelben, nicht sauer reagirenden Flocken daraus gefällt. Von kohlensaurem und ätzendem Ammoniak wird es nicht aufgelöst.

Auch in den grünen Blättern ist das Blattgelb, wiewohl in geringer Menge, enthalten, und diese hinterbleibt gewöhnlich, wenn das Blattgrün in Salzsäure von 1,14 spec. Gewicht aufgelöst wird. Es ist wahrscheinlich, dass die Veränderung der grünen Farbe der Blätter in Gelb auf einer Verwandlung des Blattgrüns in Blattgelb berührt, die in Folge der durch die Kälte veränderten Organisation der Blätter veranlasst wird. Es ist jedoch nicht gelungen, aus dem Blattgelb das Blattgrün wieder herzustellen, während die Verwandlung von Blattgrün in Blattgelb mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus geschlossen werden kann, dass eine concentrirte dunkelgrün gefärbte Lösung von Blattgrün in Aether nach 5 Monaten eine gelbe Farbe angenommen hatte und keine Spur von Blattgrün, dagegen aber wahres Blattgelb enthielt. Wenn die frischen Blätter kein Blattgelb enthielten, so würde dieser Versuch entscheidend beweisen, dass das Blattgrün durch den Einfluss des Lichtes in Blattgelb verwandelt wird.

Diese Thatsachen widerlegen die Annahme von Macaire Princep, dass bei der im Herbste stattfindenden Sauerstoffaufnahme durch die Blätter, in demselben eine Säure sich ausbilde, die das Laub zuerst gelb und hierauf roth färbe, und dass diese Säure durch Alkali hinweggenommen werden könne, so dass das Laub seine grüne Farbe wieder erhalte. Ueber die gelbe Farbe der Blumenblätter oder das Anthoxanthin siehe „Gelb der Blumen." *S.*

Blattgrün (*Chlorophyll, Chromüle*). Grüner Farbstoff der Blätter und anderer Pflanzentheile.

Der grüne Farbstoff der Pflanzen ist von den Zellen derselben eingeschlossen, entweder als Flüssigkeit, oder in Gestalt von Körnern darin abgelagert, welche an Gröfse den Körnern der Stärke nachstehen. Die Farbmehlkörner bestehen aus einer häutigen, dem Ansehen nach farblosen Hülle und aus einem weichen, grünen Inhalt. An den mannigfaltigen Abstufungen des Grüns der Blätter ist nicht immer eine verschiedene Intensität der Farbe ihres Blattgrüns, sondern häufiger die Beschaffenheit und der Ueberzug der Oberhaut schuld. Nur wo diese zart, völlig farblos und dabei der Mittelschichte des Blattes überall gleichmäfsig und fest anliegend ist, lässt sie die Farbe des Blattgrüns unverändert erscheinen. Ist sie dagegen dick und weniger durchsichtig, oder nicht allenthalben dem Parenchym der Mittelschichte fest anliegend, oder ist sie mit dichten Haren oder mit einem Dufte überzogen, so wird das durchschimmernde Grün des Blattgrüns mehr oder weniger gedämpft und erscheint weifslich — graulich — bläulich — grün, ja es wird mitunter gänzlich verdeckt.

Das Blattgrün ist von Berzelius aus den grünen Blättern abgeschieden und beschrieben worden. Er unterscheidet drei Modificationen desselben:

1. Blattgrün aus frischen Blättern.
2. Blattgrün der getrockneten Blätter.
3. Dunkelgrünes Blattgrün.

Das Blattgrün aus den frischen Blättern wird dargestellt, indem man dieselben zerquetscht und in einem kleinen Verdrängungsapparate mit

Digitized by Google

Aether behandelt. Der schön dunkelgrün gefärbten Auflösung wird der Aether durch Destillation bis auf einen geringen Rückstand desselben entzogen, aus welchem sich ein Absatz scheidet. Man trennt den flüssigen Rückstand von dem daraus Abgesetzten und behandelt dieses auf einem Filter so lange mit wasserfreiem Alkohol, als dieser noch dunkelgrün gefärbt abläuft. Der ungelöste Rückstand ist schwarzgrün und wird mit dem flüssigen Rückstand bei der Aetherdestillation vermischt. Beide enthalten die zweite Modification des Blattgrüns.

Die alkoholische Lösung des Blattgrüns wird zur Trockne verdunstet und das Hinterbleibende mit starker Salzsäure übergossen, wovon es, mit Hinterlassung einer geringen Menge von dunkler Substanz, zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit gelöst wird. Diese wird filtrirt und mit Wasser vermischt, so lange ein Niederschlag entsteht, und der dunkelbläulichgrüne Niederschlag erst auf einem Filter mit Wasser gewaschen, wobei er sich zusammenzieht und eine dunklere Farbe annimmt, und dann mit Wasser gekocht. Das Blattgrün, welches während des Kochens eine schwarze Farbe erhält, wird in starke Kalilauge getragen und längere Zeit bei gelinder Temperatur damit digerirt. Das Blattgrün wird mit Hinterlassung einer schwarzen Substanz zu einer schön grasgrünen Flüssigkeit aufgelöst, welche mit ihrem doppelten Volum Wassers verdünnt, filtrirt und schwach mit Essigsäure übersättigt wird. Das Blattgrün fällt in durchscheinenden Flocken von grasgrüner Farbe nieder, welche auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden.

Das reine Blattgrün stellt eine dunkelgrüne, erdige Masse dar, welche ein grasgrünes Pulver giebt An der Luft ist es nicht veränderlich; es erträgt eine Temperatur von 200° ohne zu schmelzen, und ohne dass der gröfste Theil desselben zersetzt wird. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen und Schmelzen und liefert ein rothes Sublimat, ein ungefärbtes Oel, ein dunkleres Oel und eine poröse, an der Luft leicht und vollständig verbrennliche Kohle.

Das Blattgrün ist unlöslich in kaltem und in siedendem Wasser; es ist löslich in Alkohol, und zwar leichter in feuchtem Zustande, als nachdem es getrocknet wurde. Die alkoholische Lösung des feuchten Blattgrüns besitzt eine grasgrüne, die des getrockneten eine ins Blaue ziehende Farbe, was auf einen Uebergang in eine andere Modification desselben hindeutet. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man das Blattgrün als dunkelgrünen erdigen Ueberzug. Aus der Lösung in Alkohol wird das Blattgrün durch Wasser gefällt, indem es sich nach einigen Tagen in Gestalt einer durchscheinenden Wolke am Boden abscheidet. Eine sehr geringe Menge von Blattgrün bleibt dabei aufgelöst und ertheilt der Flüssigkeit eine stark grüne Farbe. Der Aether verhält sich gegen Blattgrün dem Alkohol sehr ähnlich, obgleich er es in geringerer Menge auflöst. Auch er löst das feuchte Blattgrün leichter auf, als das getrocknete. Die Auflösung wird durch Wasser gefällt.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Blattgrün bei gewöhnlicher Temperatur mit prächtig grüner Farbe aufgelöst; durch Wasser wird es aus dieser Auflösung wieder gefällt. In der Hitze findet mit Schwefelsäure Zersetzung statt, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Salzsäure von 1,14 spec. Gew. löst das Blattgrün mit tief smaragdgrüner Farbe auf und hinterlässt dasselbe beim Verdampfen in gelinder Wärme unverändert. Es erfordert einen grofsen Ueberschuss

Digitized by Google

dieser Säure zu seiner Auflösung und diese wird durch Wasser gefällt, wobei es in feinen, leichten Theilen lange in der Flüssigkeit schwebend bleibt. Bei der Auflösung in Salzsäure hinterlässt das Blattgrün meist einen geringen Theil einer gelben fettigen Substanz, welche Blattgelb ist und dem Blattgrün hartnäckig anhängt. Wenn man zu der Auflösung des Blattgrüns in Salzsäure Chlor fügt, so wird sie allmälig entfärbt und von einem weifsen Körper getrübt. Sie hinterlässt beim Verdampfen ein weifses, in Aether und Alkohol lösliches Fett, welches beim Verdunsten seiner Lösung in Aether undurchscheinend zurückbleibt, bei 70° schmilzt und nach dem Erkalten durchscheinend wird.

Die Salpetersäure löst in der Kälte nur eine sehr geringe Menge von Blattgrün auf, wobei keine sichtbare Gasentwickelung stattfindet. Die Auflösung und der Rückstand erhalten eine brandgelbe Farbe.

Die concentrirte Essigsäure löst in der Kälte nur wenig Blattgrün; in der Siedhitze entsteht eine dunkelgrüne Lösung, aus welcher das Blattgrün beim Erkalten und durch Zusatz von Wasser gefällt wird. Das Blattgrün ist löslich in Fetten, fetten Oelen und in Terpentinöl.

Von den kohlensauren und ätzenden Alkalien, so wie von Ammoniak wird das feuchte und das trockne Blattgrün mit grüner Farbe aufgelöst. Aus den alkalischen Auflösungen wird es durch Essigsäure in grofsen, beim Durchsehen schön smaragdgrün erscheinenden Flocken gefällt. Die durch Verdunsten bei sehr gelinder Wärme stark concentrirten Auflösungen des Blattgrüns in Alkalien setzen eine Verbindung desselben mit Alkali ab, welcher das Blattgrün durch Alkohol nicht entzogen wird, und die sich in Wasser mit schön grüner Farbe wieder löst. Aus den Ammoniakverbindungen wird es beim Verdunsten unverändert gefällt. Von Kalk- und Barytwasser wird das Blattgrün hellgrün gefällt und der voluminöse Niederschlag färbt sich auf dem Filtrum, beim Anziehen von Kohlensäure, völlig grün. An Aether und Alkohol giebt er kein Blattgrün ab.

Von Alaunlösung wird das Blattgrün mit schön grüner Farbe gefällt und auf mit Alaun gebeizter Wolle wird es bei Digestion in der Siedhitze mit der schönen grünen Farbe der frischen Blätter befestigt. Baumwolle wird unter gleichen Umständen nur grünlich gefärbt.

Eine Lösung des aus Salzsäure niedergeschlagenen noch feuchten Blattgrüns giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen grasgrünen Niederschlag, der durch kohlensaures Alkali nur theilweise zersetzt wird; eine Lösung des aus Aetzkaliflüssigkeit Niedergeschlagenen, giebt mit dem Bleisalz einen schwarzbraunen Niederschlag, aus welchem das Blattgrün beim Kochen mit kohlensaurem Alkali ausgezogen wird.

Das Blattgrün kann mit den beschriebenen Eigenschaften sowohl aus frischen als aus getrockneten Blättern auf gleiche Weise dargestellt werden, allein die letzteren liefern davon weniger, da sie mehr Blattgrün der zweiten Modification enthalten. Der Gehalt der Blätter an Blattgrün überhaupt ist nur gering und verhält sich dazu ungefähr, wie die Menge der Farbestoffe zu den damit gefärbten Zeugen.

Die anderen Modificationen des Blattgrüns scheinen aus dem beschriebenen, durch chemische Agentien oder während des Trocknens der Blätter gebildet zu werden.

Die zweite Modification ist in dem flüssigen Rückstand enthalten, der bei Bereituug des ersten, nach dem Abdestilliren des Aethers

Digitized by Google

bleibt; ferner in dem, bei dem Auswaschen mit Alkohol erhaltenen Rückstand. Der flüssige Rückstand wird zur Trockne verdunstet, mit dem andern vermischt und beide mit Salzsäure behandelt, so lange dieselbe sich grün färbt. Aus der salzsauren Auflösung wird sowohl beim Verdünnen mit Wasser, als auch beim Sättigen durch hineingelegte Marmorstücke ein Niederschlag von schmutzig gelbgrüner Farbe erhalten. Ein ähnliches Product erhielt Berzelius, wenn er trockne Blätter gradezu mit Salzsäure von 1,19 behandelte und die Auflösung mit Marmor fällte, weshalb er diese Modification für das Blattgrün des getrockneten Laubes hält.

Dieses Blattgrün ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, mit blauer, ins Purpurrothe sich ziehenden Farbe, in Aether mit rothblauer, in concentrirter Essigsäure mit tief dunkelblauer und in Schwefelsäure und Salzsäure mit schön grüner Farbe. Aus der salzsauren Lösung wird es durch Wasser nur unvollständig gefällt. Mit den Alkalien bildet es Lösungen von dem Farbenton des trocknen Laubes und verhält sich im Allgemeinen gegen Basen wie das Vorhergehende. Mit Alaun gebeizte Wolle erhält davon die Farbe der getrockneten Blätter.

Bei der Auflösung dieses Blattgrüns in Salzsäure von 1,14 bleibt ein schwarzgrüner Rückstand, welcher die dritte Modification des Blattgrüns bildet. Dasselbe stellt eine weiche, klebrige, fettartige Masse dar, die unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit schön grüner Farbe, nach deren Verdunsten es als eine harte, dunkelgrüne Masse zurückbleibt. Dieselbe ist so gut wie unlöslich in Salzsäure, löslich in Schwefelsäure und concentrirter kochender Essigsäure mit braungrüner Farbe, aus welchen Lösungen es durch Wasser unverändert wieder gefällt wird. Zu Alkalien verhält es sich wie das Vorhergehende. Es ist möglich, dass dieses Blattgrün nur in dunkelgefärbten Blättern sich findet, wie die des Elsebeerbaumes (*Crataegus Aria*), welche Berzelius zu seinen Versuchen verwendete.

Die drei Modificationen des Blattgrüns besitzen viel Uebereinstimmendes in ihren Eigenschaften. Eine Elementaranalyse derselben ist nicht gemacht worden; sie würde vielleicht den Zusammenhang aller Modificationen und die Entstehung der beiden letzteren erklären.

Die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Blattgrün ist nur unvollkommen untersucht worden, allein es scheint von demselben in Blattgelb verwandelt zu werden. Dies ist jedoch insofern schwierig nachzuweisen, als auch in den grünen Blättern schon Blattgelb enthalten ist. Das Blattgrün zeigt Spuren von Reduction, und darauf folgender Oxydation, wenn Zink in die salzsaure Auflösung desselben gelegt wird, allein es wird durch eine zu weit gegangene reducirende Einwirkung leicht zerstört, wobei eine rothe Substanz gebildet wird, die Aehnlichkeit mit dem rothen Sublimat bei der trocknen Destillation besitzt.

Die meisten Pflanzen erzeugen bei Abschluss des Sonnenlichtes kein Blattgrün, sondern nehmen eine weifse oder gelbliche Färbung an. Dies ist jedoch dem krankhaften Zustande zuzuschreiben, in welchen des Lichtes gewohnte Pflanzen im Dunkeln versetzt werden, und nicht dem Mangel an Licht, denn viele Kryptogamen wachsen bei fast gänzlichem Abschluss von Luft und Licht und entwickeln fortwährend neue Bildungen von intensivgrüner Farbe. Eben so findet man im Innern vieler Hölzer die schönste grüne Farbe in der Markröhre und unter der Epidermis.

Auch durch die Wirkung des Frostes scheint die Organisation des

Digitized by Google

Blattes eine Veränderung zu erleiden, welche ihr die Entwickelung von neuem Blattgrün nicht mehr gestattet. Das Blattgrün wird alsdann in Blattgelb verwandelt und ertheilt mit dem bereits vorhandenen Blattgelb den Blättern die gelbe Farbe. In dieser Periode hören dieselben auf, Sauerstoff abzuscheiden, während sie im Gegentheil von diesem aus der Luft aufnehmen. Es ist nicht gelungen, auf künstliche Weise die grüne Farbe des Blattes in die gelbe überzuführen, und eben so wenig, den grünen Farbstoff in einen gelben oder blauen zu zerlegen.

Nach den vorstehenden Thatsachen ist eine grofse Anzahl von Beobachtungen und Angaben zu modificiren, die über die Natur des Blattgrüns bekannt gemacht worden sind, und wonach dasselbe bald als ein Harz, Fett, bald als ein wachsartiger Körper beschrieben wurde. Die Ursache davon war das in diesen Untersuchungen angewendete Verfahren, wonach das Blattgrün stets mit diesen Stoffen, welche in den Blättern enthalten sind, verunreinigt erhalten wurde, welcher Uebelstand durch die Behandlung mit Salzsäure umgangen wird.

Es erscheint hiernach auch die Ansicht von Clamor Marquart als unrichtig, wonach die verschiedenen Farben der Pflanzenblätter als Modificationen eines und desselben Farbstoffes, welchen er Chromüt nennt, zu betrachten sind, die durch das Hinzutreten von Säure und Alkali entständen, da das Blattgrün durch die stärksten Säuren und Alkalien nicht verändert wird.

Auch Hope schliefst aus Reactionen, die er mit Blumenblättern vorgenommen hat, dass dieselben eine ungefärbte Substanz enthalten, die er Chromogen nennt, und welche durch Säuren roth (Erythrogen), durch Alkalien grün oder gelb (Xanthogen) wird und somit die Färbung der Pflanzentheile bedinge. Diese Stoffe sind jedoch nicht abgeschieden und in Betreff ihrer Eigenschaften näher untersucht worden. (Vergl. *Lieb. Annal. Bd.* 21. *p.* 257. u. *Bd.* 27. *p.* 296. u. *Journ. f. prakt. Chemie X.* 269.) *S.*

Blattroth (Erythrophyll; Rothes Chromül). Rother Farbstoff der im Herbste roth gefärbten Blätter von Kirschen und rothen Johannisbeeren.

Das Blattroth wird nach Berzelius erhalten, indem man die Blätter mit Alkohol auszieht, den Auszug abdestillirt und das dabei sich ausscheidende Harz und Fett von der rothen Flüssigkeit abfiltrirt. Man vermischt dieselbe mit Wasser und setzt so lange neutrales, essigsaures Bleioxyd hinzu, als der entstehende, schön grasgrüne Niederschlag nach einigen Augenblicken eine graubraune Farbe annimmt. Sobald ein Niederschlag erhalten wird, der seine grüne Farbe nicht mehr verändert, filtrirt man und schlägt das Filtrat vollständig durch Bleizucker mit schön grasgrüner Farbe nieder. Der ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet. —

Das Blattroth hat eine dunkle, blutrothe Farbe; es ist löslich in Wasser und Alkohol und seine Auflösung in Wasser verwandelt sich beim Abdampfen unter dem Einflusse der Luft in einen hellen rothbraun gefärbten Absatz. Mit den Basen bildet das Blattroth Verbindungen von rothbrauner Farbe; Bleisalze fällen denselben mit schön grüner Farbe, welche an der Luft nicht verändert wird, wenn das Blattroth rein war von Pflanzensäuren und einem bräunlichen Farbstoffe, der auf Kosten

Digitized by Google

der Luft aus den Auflösungen des Blattrothes in Alkohol und Wasser gebildet wird. Die Auflösung des Blattroths, zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, giebt einen grünen Niederschlag, während die Flüssigkeit blasser roth wird. Dies beweist, dass die ursprüngliche Farbe des Blattroths eine rothe, nicht aber eine durch freie Säure in Roth verwandelte blaue Farbe besitzt.

Aus den Kirschen und schwarzen Johannisbeeren stellte Berzelius auf eine dem beschriebenen Verfahren ähnliche Weise einen rothen Farbstoff dar, der mit dem Blattroth grofse Uebereinstimmung besitzt und vermuthlich damit identisch ist. Da die Bäume und Sträucher, welche im Herbste rothe Blätter annehmen, rothe Beeren tragen, wie z. B. *Sorbus aucuparia*, *Prunus Cerasus*, *Ribes grossularia*, *Berberis vulgaris*, die blauen Trauben u. a. m., so ist es wahrscheinlich, dass der roth färbende Stoff in deren sämmtlichen Beeren und Blättern ein und dasselbe Blattroth ist. — (*Lieb. Annal. Bd.* 21. *p.* 265.) *S.*

Blau der Beeren s. Blau der Blätter.

Blau der Blätter (Anthokyan; blaues Chromül).

Die blaue Farbe der Blumenblätter, der Beeren und des Ueberzuges mancher Wurzeln, wie der blauen Kartoffeln und Rettige, rührt von einem blaugefärbten Zellensafte her, welcher durch die ungefärbte Zellenmembran scheint. Man beobachtet dies leicht, wenn man z. B. das schön blau gefärbte, äufsere Häutchen des Veilchens mit einem Tropfen Wasser unter das Mikroskop bringt, wo man aus allen verletzten Zellen den blau gefärbten Saft ausfliefsen und mit dem Wasser sich vermischen sieht, während die Zellenmembran farblos zurückbleibt. In vielen Blumen und anderen Pflanzentheilen, wie in den rothen Rüben, erhält der blaue Zellensaft eine violette oder rothe Färbung durch die Gegenwart einer Säure. Daher kommt es, dass manche Blumen, die beim Aufblühen eine rothe Farbe haben, später durch das Zurücktreten der Säure blau erscheinen, wie dies bei den Blumen mehrer Borragineen, wie Echium, Anchusa, Pulmonaria der Fall ist, wo rothe und blaume Blumen gleichzeitig angetroffen werden.

Der blaue Farbstoff wird den Blumenblättern entzogen, wenn dieselben mit Alkohol von 85 Proc. übergossen und, vom Lichte entfernt bei mäfsiger Wärme mehre Tage lang damit digerirt werden. Der erhaltene Auszug besitzt entweder die Farbe des behandelten Stoffes oder er ist farblos oder wenig gefärbt. Beim Verdunsten des Alkohols hinterbleibt jedoch der Farbestoff in Gestalt eines gefärbten Extraktes. Die Farbe desselben ist entweder blau, violett oder roth; er ist löslich in Wasser und wässrigem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Wasser verliert mit der Zeit, besonders unter Einwirkung des Lichtes, ihre Farbe. Durch Säuren wird der blaue Farbestoff in Roth verändert, und wenn in die durch Salzsäure geröthete Lösung desselben Zink gebracht wird, so verschwindet die Farbe desselben durch Desoxydation und erscheint wieder, wenn nach Entfernung des Zinks die Flüssigkeit einige Zeit lang der Luft ausgesetzt wird. Von Alkalien wird der blaue Farbstoff grün gefärbt und von Bleioxyd wird er als eine grüne Verbindung gefällt.

Clamor Marquart (s. dess. Abh. Die Farben der Blüthen, Bonn. 1835.) nennt den blauen Farbstoff der Blumen Anthokyan

Digitized by Google

und betrachtet ihn als den färbenden Theil der blauen, violetten, rothen, braunen und schwarzen Blumen. Er glaubt aus seinen Beobachtungen schliefsen zu können, dass das Anthokyan durch Wasserentziehung aus dem gelben Farbstoff der Blumen (s. Anthoxanthin und Gelb) und auf gleiche Weise aus dem Blattgrün (s. d.) gebildet werde. Daher würde zu erklären seyn, wie die wasserreichen und wenig oder gelb gefärbten jungen Pflanzentheile in dem Maafse, als sie bei voranschreitender Vegetation ärmer werden an Wasser, an Intensität der grünen Farbe gewinnen. Allein die Beobachtungen, welche Berzelius an dem Blattgrün machte, lassen einen solchen Zusammenhang der verschiedenen Farbstoffe der Blumen und Blätter und diese Erklärung ihres Uebergangs in einander als unrichtig erscheinen. Derselbe konnte dem Blattgrün auf keine Weise Wasser entziehen und es dadurch in eine blaue Modification überführen. Auch zeigt das Verhalten des Blattgrüns gegen Säuren, von denen es nicht verändert wird, dass es nicht wohl anzunehmen ist, es enthalte Anthokyan, welches durch beigemischtes Blattgrün eine grüne Farbe erhalten habe.

Berzelius fand ferner, dass die rothe Farbe mancher Beeren, so wie der im Herbste roth gefärbten Blätter nicht vom blauen Farbstoff herrühre, der durch eine Säure roth gefärbt ist, sondern von einem eigenthümlichen rothen Farbstoffe, den er Blattroth nennt (s. d.).

Das Verhalten des blauen Farbstoffs der Blumen gegen Säuren und Alkalien macht denselben zur Bereitung von Reagenzpapieren geeignet. Hiezu lässt sich vorzüglich die blaue Tinktur benutzen; welche man mit wässrigem Alkohol aus den Blumen der *Iris pumila* und *Iris germania* erhält. Das Extract derselben ist zum Färben der Glaubersalzlösung bei Zersetzungsversuchen mit der galvanischen Säule dem zähen und wenig gefärbten Veilchensyrup bei weitem vorzuziehen. *S.*

Blaubleierz ist eine Varietät des Grünbleierzes. *R.*

Blaueisenerz (Vivianit), ein Mineral, in zwei- und eingliedrigen, denen des Gypses ähnlichen Krystallen, welche vielleicht ursprünglich immer farblos sind, gewöhnlich aber eine blaue Farbe besitzen. Die Bestandtheile sind Phosphorsäure und Eisenoxydul, jedoch in noch nicht genau ermittelten Verhältnissen. Da das Fossil mit der Kobaltblüthe isomorph ist, so dürfte es nach G. Rose's Vermuthung vielleicht $= (3\,FeO + P_2O_5) + 6\,H_2O$ seyn, welche Formel auch Berzelius aus einer Analyse von Vogel hergeleitet hatte. Davon weichen indess die Analyse von Stromeyer und die der erdigen Abänderung, der Blaueisenerde, ab. *R.*

Blaueisenstein, s. Krokydolith.

Blausäure, s. Cyanwasserstoffsäure.

Blauspath, s. Lazulith.

Blaustoff (Cyanogen) s. Cyan.

Blei. Pb. Atg. = 1294,428. Ueber die Darstellung des Bleis im Grofsen s. den Artikel Bleiarbeit. Um chemisch reines Blei zu erhalten, bedient man sich reiner Bleisalze und reducirender Mittel. Man erhitzt reines krystallisirtes salpetersaures Bleioxyd so lange, bis sich keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entwickeln, vermischt das rückständige Oxyd mit Kohle oder schwarzem Fluss, bedeckt das Gemenge mit diesen Substanzen, und reducirt es bei einer hinreichend hohen Temperatur. Schwefelsaures

Digitized by Google

Bleioxyd, welches häufig bei chemischen Arbeiten als Nebenproduct abfällt, lässt sich, nachdem es mit der Hälfte seines Gewichts Pottasche und ⅛ Kohlenpulver vermischt ist, gleichfalls reduciren. Nach Winkelblech ist es zur Darstellung von reinem Blei am besten, oxalsaures Bleioxyd in einem hessischen Tiegel schwach zu glühen.

Das reine Blei hat eine bläulichgraue Farbe, einen ziemlich starken Glanz, und die Fähigkeit, unter gewissen Umständen zu krystallisiren. Schon Mongez hat vierseitige Pyramiden als seine Form angegeben, Pajot erhielt gleichfalls Krystalle, und neuerlich beobachtete Braunsdorf, dass man es in oktaëdrischen Krystallen erhält, wenn man es bis zu der Temperatur erhitzt, bei welcher es Talg entzünden kann, es hierauf in einem kalten Löffel möglichst abkühlen lässt, und dann ausgiefst, die im Löffel zurückbleibende Bleirinde ist gewöhnlich mit mehr oder weniger kenntlichen Krystallen bedeckt. Auch bei Hüttenprocessen findet es sich nicht selten, und zwar in Form von regulären Oktaëdern krystallisirt.

Es ist, besonders wenn es langsam abgekühlt wurde, sehr weich, so dass es sich leicht mit dem Messer schneiden lässt; es färbt etwas ab und lässt sich zu dünnen Platten ausstrecken, ist aber wenig zähe, da ein Draht von ⅒ Zoll Dicke schon durch ein Gewicht von 29½ Pfd. zerreifst. Lagerhjelm hat die Elasticität des Bleis durch Hervorbringung von Schwingungen untersucht, und gefunden, dass es nur ⅒ der Elasticität des Eisens besitzt; er setzt seinen Elasticitätscoefficienten = 118. (K. Vet. Acad. Handl. 1827. Berzelius's Jahresbericht VIII. 76; auch Poggend. Ann. XIII. 409.) Ueber die Cohäsion des Bleis sind gleichfalls Versuche von Baudrimont vorhanden (Ann. Chim. Phys. LX. Journ. f. pr. Chem. VII. 268). Das specifische Gewicht des Bleis ist = 11,358 nach Morveau; 11,352 nach Brisson; 11,3306 nach Kupffer; im reinen Zustande 11,449 nach Berzelius. Nach den Versuchen von Morveau nimmt das specif. Gew. beim Hämmern ab, weil das Metall wegen seiner Weiche dem Drucke ausweicht; hindert man dies Ausweichen, so wird seine Dichtigkeit allerdings vermehrt. (Ann. Chim. LXXI. 189). Nach Galy-Cazalat ist die Zusammendrückbarkeit des Bleis (für den Druck von einer Atmosphäre) = 0,00000018. Coriolis hat ausführliche Versuche über den Widerstand des Bleis beim Zerdrücken und über den Einfluss, welchen eine geringe Oxydation auf seine Härte ausübt, angestellt. (Ann. Chim. Phys. XLIV. 103. Poggend. Ann. XX. 17.)

Die specifische Wärme des Bleis ist nach den Versuchen von Dulong und Petit = 0,0293, nach den neueren von Regnault = 0,0314; die wärmeleitende Kraft des Bleis ist nach Despretz = 179,6, wenn man die des Goldes = 1000,0 setzt; sie ist 5 mal geringer als die des Kupfers, und um die Hälfte geringer als die des Zinks. (Ann. Chim. Phys. XXXVI. 422. Poggend. Ann. XII 281.) Harris und Becquerel haben die Leitungsfähigkeit des Bleis für die Elektricität zu bestimmen gesucht, indem sie es mit anderen Metallen verglichen, und annahmen, dass ein Metalldraht sich um so weniger erhitze, je besser er die Elektricität leitet; sie wäre danach ⅟₁₈ von der des Kupfers und, nach dem Erstgenannten, auch des Silbers, nach Becquerel hingegen nur ⅟₉ von der dieses Metalls (Poggend. Ann. XII. 279)

Das Blei ist eins der leichter schmelzbaren Metalle; sein Schmelzpunkt ist nach Newton 282° C., nach Morveau 312°, nach Biot

Digitized by Google

262°, nach Dalton und Creighton (Erstarrungsmoment) 322¼°, nach Rudberg 325°; nach Kupffer 334°; beim Erstarren bemerkt man keine Erhöhung der Temperatur, wie beim Zinn und Wismuth. Bis zum Weifsglühen erhitzt, geräth es ins Kochen, und verflüchtigt sich. Geschieht das Schmelzen des Bleis bei Luftzutritt, so oxydirt es sich (S. Bleioxyd, Bleisuboxyd).

Was die Einwirkung des (lufthaltigen) Wassers auf das Blei betrifft, so stellte schon Guyton-Morveau Versuche darüber an. Er beobachtete an dem in bleiernen Gefäfsen aufbewahrten Wasser alkalische Reaction und einen merklichen Gehalt an Blei, fand aber zugleich, dass luftfreies sowohl wie salzhaltiges Wasser kein Blei aufnimmt. Jene Wirkung des lufthaltigen Wassers bestätigte Wetzlar, welcher indessen auch bei Gegenwart von Salzen einen geringen Grad der Auflöslichkeit wahrnahm. Dagegen bemerkte er, dass letztere durch die Gegenwart der Kohlensäure vermehrt wurde. Auch Yorke überzeugte sich, dass Blei in luftfreiem Wasser sich weder oxydirt noch auflöst, dass es aber in lufthaltigem Oxydhydrat bildet, wovon sich etwa $^1/_{12000}$ vom Gewicht des Wassers auflöst. Dabei setzen sich nach ihm sowohl wasserfreies Oxyd als auch eine Verbindung von kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat im krystallinischen Zustande ab. Bei Gegenwart von Salzen im Wasser fand er Guyton-Morveau's Angaben richtig; in mit Wasserdampf gesättigter Luft bekleidet es sich mit einer Kruste von Carbonat; Kohlensäure, in luftfreiem Wasser aufgelöst, wirkte nicht auf Blei. Die neuesten ausführlichen Versuche über das Verhalten des Bleis zu Luft und Wasser rühren von v. Bonsdorff her. Gleich den übrigen Metallen wird es in trockener Luft gar nicht verändert; in feuchter Luft hingegen erleidet es eine sehr deutliche, wiewohl schwache Oxydation, verliert seinen metallischen Glanz und nimmt eine matte graue Oberfläche an. In einer mit Wasserdampf gesättigten Luft geht diese Oxydation in wenigen Tagen vor sich, das Metall aber läuft zuvor mit Regenbogenfarben an. Gelinde Wärme beschleunigt diese Wirkung. Legt man frisch geschnittene Stücke von metallischem Blei in reines destillirtes Wasser, so bildet sich, nach Bonsdorff, augenblicklich ein Wölkchen von Bleioxydhydrat, welches zu Boden fällt, und dabei in nicht unbedeutender Menge vom Wasser aufgelöst wird. Durch die Gegenwart von selbst sehr kleinen Mengen von Salzen, Alkalien oder Säuren wird dieser Process verhindert, wiewohl von salpetersauren Salzen eine gröfsere Quantität dazu gehört. Dem zufolge wäre das Blei das empfindlichste Reagens, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen, insofern unreines Wasser bei einem Zusatz frischgefeilter Bleispähne sich nicht trübt. Bei starkem Schütteln von Blei mit reinem Wasser entsteht dagegen kein Oxydhydrat, sondern graues Suboxyd. Auf ein solches mit Suboxyd bedecktes Blei äufsert luft- und kohlensäurehaltiges Wasser keine Wirkung. Hat aber die Kohlensäure bei dem Contact des Bleis mit reinem Wasser Zutritt, so fällt ein Hydrocarbonat zu Boden, in Form von seidenglänzenden Krystallen. Jedenfalls ist aber zur Bildung dieser Verbindung die Gegenwart von Wasser in flüssiger Form nothwendig; in feuchter, kohlensäurehaltiger Luft entsteht nach Bonsdorff nur Suboxyd.

Aufser dem Suboxyd, Oxydhydrat und Hydrocarbonat entsteht aber nach diesem Chemiker noch ein viertes Product durch die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei, und dies ist rothes Superoxyd; doch erfordert seine Bildung viel längere Zeit.

Digitized by Google

Guyton-Morveau: Ann. Chim. LXX. 320. Gilb. Ann. XXXIV. 216. Wetzlar: Schweigg. Journ. LIV. 321. Yorke: Philos. Mag. III. Ser. V. 81.; Poggend. Ann. XXXIII. 110. v. Bonsdorff: Poggend. Ann. XLI. 305.

Nach Regnault bewirkt Blei in der Weifsglühhitze eine Zersetzung der Wasserdämpfe; nach v. Bonsdorff geschieht dies jedoch nicht. (Wahrscheinlich war der Versuch bei einer minder hohen Temperatur angestellt worden.)

Henry fand, dass das Blei in einem Strom von Wasserstoffgas an offener Luft erhitzt, keine Verbindung desselben mit dem Sauerstoff bewirkt, sondern sich oxydirt.

Unter den Säuren ist Salpetersäure im mäfsig verdünnten Zustande das beste Auflösungsmittel für Blei. Mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, löst es sich unter Wasserstoffgasentwickelung langsam auf, bis die Flüssigkeit mit Chlorblei gesättigt ist. Verdünnte Schwefelsäure greift es nicht an, concentrirte hingegen bildet beim Kochen schwefelsaures Bleioxyd. Ein Zusatz von diesen beiden Säuren zur Salpetersäure beschränkt in hohem Grade ihre auflösende Kraft auf Blei. Andererseits hat das Blei, nach Runge, die Eigenschaft, die Auflösung anderer Metalle, z. B. von Eisen oder Zink, in verdünnter Schwefelsäure zu retardiren, und zwar in um so bedeutenderen Grade, je gröfser seine Oberfläche im Verhältniss zu der des anderen Metalls ist; in verdünnter Chlorwasserstoffsäure soll es sie dagegen beschleunigen.

Ueber die Wirkung einiger Säuren auf Blei, besonders wenn es mit Zinn zusammenkommt, s. Fischer in Schweigg. J. XX. 51.

Aus seinen Auflösungen wird das Blei nach den Versuchen von Fischer durch Zink und Kadmium schnell und vollkommen reducirt. Eisen wirkt erst nach einiger Zeit auf essigsaures Bleioxyd, aber gar nicht auf das salpetersaure Salz. Zinn reducirt aus jenem eine geringe Menge Blei, auf das letztere übt es anfänglich zwar dieselbe Wirkung aus, später wird jedoch sämmtliches Blei als ein basisches Salz, mit Zinnoxyd gemengt, abgeschieden. Siehe ferner Bleibaum.

Das Atomgewicht des Bleis ist von Berzelius mit grofser Genauigkeit und zwar aus der Zusammensetzung des Oxyds bestimmt worden. Nach einer Mittelzahl von 4 Versuchen ist es = 1294,498. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Weinsäure und Traubensäure hat Berzelius seine früheren Versuche einer sorgfältigen Revision unterworfen, und dabei für das Atomgewicht des Bleis als Mittel von 6 Versuchen die Zahl 1294,259 erhalten, welche so wenig von der früheren abweicht, dass er eine Aenderung derselben für unnöthig hält.

Analysen von käuflichen Bleisorten lieferte Jordan (J. f. pr. Chem. IX. 84.) *R.*

Bleiamalgam s. Amalgam.

Bleiarbeit. Mit diesem Namen belegt man eine Reihe hüttenmännischer Operationen, welche die Darstellung des Bleis aus seinen Erzen zum Gegenstand haben. Die Gewinnung von Silber, so wie in manchen Fällen auch die von Kupfer, geht dem Bleiausbringen zur Seite, ja das letztere ist in solchen Fällen stets mehr oder weniger nur Nebenzweck. Es werden daher vorzugsweise silberhaltige Bleierze, und unter ihnen ganz besonders der Bleiglanz, Gegenstand dieser Arbeit seyn. Zu dem Ende unterwirft man dieselben einer vorläufigen Röstung, nicht

Digitized by Google

nur, um ihren mechanischen Zusammenhang zu vermindern, sondern auch, um Antimon, Arsenik und einen Theil Schwefel zu verflüchtigen, oder die Metalle, zum Theil wenigstens, statt jener Stoffe mit Sauerstoff zu verbinden, zu oxydiren. Das Rösten geschieht in eigenen Röstöfen, welche mit Holz oder Steinkohlen gefeuert werden. Die gerösteten Erze werden alsdann gattirt und, mit einem Zuschlag versehen, der Schmelzarbeit unterworfen. Als Zuschlag benutzt man granulirtes Eisen, Kalkstein, besonders wenn die Gangart vorzugsweise aus Quarz besteht, wodurch eine leichtflüssigere Beschickung hervorgebracht wird; ferner Garschlacke vom Eisenfrischschmelzen. Die geröstete Masse enthält neben unzersetztem Schwefelblei schwefelsaures und reines Bleioxyd. Bei der nachfolgenden Verschmelzung zersetzt sich das schwefelsaure Bleioxyd in der Glühhitze bei Gegenwart von Kohle; es entweicht schweflige Säure, und das Bleioxyd wird durch die Kohle zu Metall reducirt. Gleichzeitig wirkt aber ein Theil des Bleioxyds auch auf das noch unzersetzte Schwefelblei ein; es entstehen schweflige Säure und metallisches Blei, und aufserdem noch ein Bleisubsulfuret (s. Berthier in d. Ann. Chim. Phys. XXXIX. 244. Poggend. Ann. XV. 201). Die Wirkung des kohlensauren Kalkes auf den noch unzersetzten Antheil vom Bleiglanz besteht in der Bildung von Schwefelcalcium und schwefelsaurem Kalk, neben metallischem Blei. Durch die Anwesenheit der Kohle muss indessen ein Theil des schwefelsauren Kalks gleichfalls zu Schwefelcalcium reducirt werden. Da reiner Bleiglanz durch metallisches Eisen unter Bildung von Schwefeleisen vollkommen zersetzt wird, so begreift man den Nutzen, welchen ein Zusatz dieses Metalls zu der Bleierzbeschickung haben muss.

Die Verschmelzung der Bleierze geschieht entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen. Der letzteren bedient man sich insbesondere zum Verschmelzen reiner, von der Gangart möglichst befreiter Bleierze (Bleiglanz, Weifsbleierz), wiewohl man auch in diesem Fall in vielen Gegenden Schachtöfen anwendet.

Die Theorie des Bleischmelzprocesses in Flammöfen folgt aus dem Verhalten des Bleiglanzes in der Glühhitze bei Gegenwart von Sauerstoff. Es bilden sich Bleioxyd und schwefelsaures Bleioxyd, und indem diese beiden Verbindungen auf einander, und der unzersetzte Bleiglanz auf die erstere wirkt, entstehen metallisches Blei und Bleisubsulfuret, welches letztere sich wieder in Schwefelblei (PbS) und Blei zerlegt. In vielen Fällen wird die Schmelz- und Röstarbeit in einem und demselben Ofen vorgenommen, was natürlich aber nur bei sehr reinen Erzen möglich ist. Da indessen Beimengungen nie ganz fehlen, so bilden sich stets Rückstände, welche in einem Schachtofen verschmolzen werden müssen. Die Flammöfen haben entweder einen gegen den Horizont geneigten Herd, auf welchem das regulinische Blei sogleich abfliefst, oder eine gegen die Mitte hin vertiefte Herdhohle, auf welcher das Metall sich sammelt, und von wo es nach Beendigung des Processes durch eine Stichöffnung abgelassen wird. Der ersteren bedient man sich in Kärnthen, Graubündten, am Rhein und in Spanien, und bei dem Schmelzen selbst unterscheidet man die Röst- und Schmelzperiode, in welcher die Bildung des reinen und schwefelsauren Bleioxyds erfolgt, und eine zweite Periode, das sogenannte Pressen, welche durch Anwendung einer höheren Temperatur die Bildung des regulinischen Bleis herbeiführt. Die zweite Art der Oefen ist besonders in England, aber auch in Frankreich und

Digitized by Google

Savoyen im Gebrauch. An einigen Orten, z. B. zu Poullaouen in der Bretagne, setzt man den Erzen regulinisches Eisen hinzu, aus Gründen, welche schon oben erörtert wurden; dieser Bleischmelzprocess heifst die Niederschlagsarbeit.

Was die Verschmelzung der Bleierze in Schachtöfen betrifft, so geschieht sie bei Anwendung von Holzkohlen oder Coaks. Durch Kohle wird schon der ungeröstete Bleiglanz theilweise zerlegt, indem sich Blei und Bleisubsulfuret bilden. Da aber die durch das Gebläse eingeführte Luft gleichfalls, und zwar oxydirend wirkt, so kann sich in niedrigen Schachtöfen der Vorgang im Flammenofen wiederholen.

Wegen dieses Verhaltens werden die zu behandelnden Bleierze zuvor stets geröstet, und nur weil bei diesem Rösten ein Theil des Schwefelbleis der Oxydation entgeht, erhält man beim Verschmelzen den Bleistein, welcher im wesentlichen aus Bleisubsulfuret zusammengesetzt ist. Ein Zuschlag von Kalk oder anderen Erden befördert zwar die Ausscheidung des Bleis, bewirkt aber zugleich, dass sich ein Theil Blei als Oxyd mit dem gebildeten Schwefelmetall verbindet, wogegen Eisenfrischschlacke oder leichtflüssige Eisenerze, gemengt mit Quarz, die Reduction dieses Bleioxyds herbeiführen. Jedenfalls ist aber ein Uebermafs an Kieselsäure in der Beschickung zu vermeiden, weil sie zur Bildung von Bleioxydsilikat Anlass giebt. Auch in Schachtöfen wird hie und da, wo es der Preis der Materialien zulässt, die Niederschlagsarbeit mit Anwendung von metallischem Eisen unternommen.

Die Hauptproducte dieser Verschmelzung der Bleierze in Schachtöfen sind nun allemal: 1) Blei, welches, wenn es silberhaltig ist, und deshalb zur Treibarbeit kommt, Werkblei heifst, und 2) (Blei-)Stein. Beide trennen sich im Stichherd, indem der Stein specifisch leichter als das Blei ist, und früher als dieses erstarrt. Da er aber immer mehr oder weniger Bleisubsulfuret enthält, so wird er mehrmals von neuem geröstet und verschmolzen, und liefert dann jedesmal wieder beide Producte. Sein Hauptbestandtheil ist Schwefeleisen. Ueber seine chemische Natur hat insbesondere Bredberg Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass Bleistein, aus schwefelkieshaltigem Bleiglanz erhalten, der nach der Röstung mit geröstetem Schwefelkies oder Rohsteinen verschmolzen war, die eine Hälfte des Schwefels als Fe S, die andere aber als (Fe_2, Cu_2, Zn_2, Pb_2) S enthält. Die Menge des Schwefels beträgt etwa $^1/_{10}$ und ist ziemlich constant, während die Quantitäten der Metalle sehr zu variiren pflegen. Ein solcher Bleistein ist stark magnetisch, und entwickelt bei der Auflösung in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas.

Aufser Blei und Stein erhält man beim Verschmelzen in Schachtöfen noch Abgänge, welche theils aus Schlacken, theils aus unvollständig verschlackten Massen bestehen. Jene bestehen aus Silikaten von Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul, enthalten aber auch nicht selten Bleioxydsilikat, weshalb sie zuweilen durch ein Schlackenschmelzen zu Gute gemacht werden, wobei man durch Zusatz von Erden und Eisenoxyd das Bleioxyd abzuscheiden sucht.

Enthalten die Bleierze Kupfer, so geht dies in den Bleistein über und nimmt Silber mit sich, so dass es dann häufig mehr auf die Abscheidung dieser beiden Metalle als auf die des Bleis ankommt. Sind die Erze zugleich antimon- oder arsenikhaltig, so tritt zu den Producten des Schmelzprocesses noch ein neues, die Speise, hinzu, eine Verbindung

Digitized by Google

von Antimon oder Arsenik mit Kupfer und Eisen (Wismuth), welche sich im Stichherde zwischen dem Werkblei und dem Stein ansammelt, und, wenn sie silberhaltig ist, einer gleichen Bearbeitung wie der Stein unterworfen wird.

Ueber die Treibarbeit s. den Artikel Abtreiben. Ausführlicher über die Bleiarbeit handeln: Lampadius, Handbuch der allgemeinen Hüttenkunde, und dessen Grundriss einer allgemeinen Hüttenkunde. 1827. S. 217; ferner: Die neueren Fortschritte im Gebiete der gesammten Hüttenkunde. 1839. S. 116. Winkler: Beschreibung der Freiberger Schmelzprocesse. 1837. S. 75. Karsten: System der Metallurgie, Bd. V. 1832. S. 85. *R.*

Bleiasche nennt man das gelbgraue Pulver, welches man beim Schmelzen des Bleis an offener Luft und unter fortwährender Erneuerung der Oberfläche erhält, und welches ein Gemenge von Blei, Bleisuboxyd und Bleioxyd ist. *R.*

Bleibaum ist die Präcipitation von metallischem Blei aus seinen Auflösungen, durch ein anderes Metall, wie z. B. Zink, hervorgebracht. *R.*

Blei, Bestimmung desselben. Enthält eine Auflösung nur Bleioxyd, oder aufserdem ein Alkali, so neutralisirt man sie durch Ammoniak, und fällt sie mittelst oxalsauren oder kohlensauren Ammoniaks. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird in einem kleinen Porcellantiegel schwach geglüht, wobei er sich in Bleioxyd verwandelt, doch muss man Sorge tragen, dass die Kohle des Filters keine Reduction von Blei bewirkt. Eine reine Bleiauflösung in einer flüchtigen Säure dampft man mit Schwefelsäure ein, verjagt den Ueberschuss derselben, und bestimmt das Gewicht des schwach geglühten schwefelsauren Bleioxyds. Auch Bleisalze in fester Form, welche eine flüchtige oder eine in der Hitze zerstörbare Säure enthalten, werden mit Schwefelsäure übergossen und wie vorher behandelt. 100 Theile schwefelsaures Bleioxyd enthalten 73,563 Bleioxyd oder 68,287 Blei.

Auch von anderen Metallen wird das Blei häufig durch Fällung mittelst Schwefelsäure getrennt, eine Methode, welche wegen einer geringen Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Säuren und selbst in manchen Salzen kein ganz genaues Resultat liefert. Von sonstigen Bestimmungsweisen des Bleis verdient seine Fällung durch Schwefelwasserstoffgas angeführt zu werden, wodurch es von allen Metallen geschieden wird, welche aus sauren Flüssigkeiten durch dieses Gas nicht niedergeschlagen werden, so wie von den Erden und Alkalien. Das Schwefelblei wird auf einem gewogenen Filtrum gesammelt, und so lange in gelinder Wärme getrocknet, bis sein Gewicht constant ist. 100 Theile desselben entsprechen 86,55 Blei oder 93,236 Bleioxyd. Enthält es indessen Schwefel beigemengt, so oxydirt man es vermittelst rauchender Salpetersäure oder Königswasser zu schwefelsaurem Bleioxyd, wobei man noch ein wenig Schwefelsäure hinzufügt. Endlich kann man das Blei auch in gewissen Fällen als Chlorblei bestimmen, wenn man es nämlich von solchen Metallen zu trennen hat, deren Chloride in starkem Alkohol auflöslich sind (z. B. Kupfer, Quecksilber, Zink). 100 Theile des scharf getrockneten Chlorbleis enthalten 74,519 Blei und entsprechen 80,275 Bleioxyd. *R.*

Bleiblumen nannte man in früherer Zeit das Bleioxyd, wenn

Digitized by Google

es durch Verbrennen des Bleis an der Luft gebildet wurde. In der Weifsglühhitze verbrennt das Blei mit weifsem Lichte. *R.*

Bleibromür. a) Neutrales Bromblei. $PbBr_2$ Zusammensetzung: Blei 56,96, Brom 43,04. Man erhält es theils durch Fällung eines Bleisalzes mittels eines Bromürs oder reiner Bromwasserstoffsäure, theils durch Digestion der letzteren mit Bleioxyd, theils endlich, nach Löwig, durch Digestion von Bleioxyd oder Mennige mit Brom, wobei sich Bromblei und Bleisuperoxyd erzeugen, welche man durch Behandlung mit kochendem Wasser trennt.

Es bildet glänzendweifse Nadeln oder ein krystallinisches Pulver, schmilzt nach Balard beim Erhitzen zu einer rothen Flüssigkeit, welche schwache weifse Dämpfe ausstöfst, die beim Erkalten sich zu einer schön gelbgefärbten Substanz verdichten. Nach Löwig findet dies jedoch nur dann Statt, wenn das Bromblei bei sehr hoher Temperatur und bei Zutritt der Luft geschmolzen wird; hält man dabei die Luft ab, so gesteht es beim Erkalten zu einer durchscheinenden weifsen hornähnlichen Masse, welche durchaus dem geschmolzenen Chlorblei gleicht. In starker Glühhitze verflüchtigt es sich in offenen Gefäfsen theilweise, während der Rückstand durch einen Gehalt von Bleioxyd eine gelbe Farbe annimmt. Seine Löslichkeit in Wasser scheint der des Chlorblei's nahe zu kommen; durch einen Zusatz von Salpeter-, Essig- oder Chlorwasserstoffsäure soll dieselbe vermehrt werden. Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird es zersetzt; von der ersteren indess im geschmolzenen Zustande nicht mehr, wohl aber von siedender Schwefelsäure.

b) Basisches Bromblei, Blei-Oxydbromür, von Balard entdeckt, wird theils durch anhaltendes Glühen des neutralen Salzes beim Zutritt der Luft, theils durch Erhitzen des kohlensauren Bleioxyds-Bromblei's, theils, wie Brandes angegeben hat, durch Digestion von neutralem Bromblei mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten. In letzterem Fall erhält man es als ein gelblich weifses Pulver, welches beim Erhitzen sich stärker gelb färbt, beim Erkalten aber seine frühere Farbe wieder annimmt; noch stärker erhitzt, wird es braunroth, schmilzt, und entwickelt starke weifse Dämpfe; in diesem Zustande erstarrt es beim Abkühlen zu einer perlmutterglänzenden durchscheinenden gelblichweifsen Masse.

c) Doppelsalze von Bromblei. 1. Kalium-Bleibromür. $KBr_2 + PbBr_2$ Von Löwig entdeckt und beschrieben. Zu einer möglichst concentrirten Auflösung von Bromblei in Wasser setzt man ungefähr eine gleiche Menge einer gleichfalls concentrirten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, und filtrirt. Durch gelindes Abdampfen erhält man kleine octaëdrische Krystalle des Doppel-alzes, welche schwer in Wasser löslich sind, und durch eine gröfsere Menge desselben in Bromblei, welches sich abscheidet, und in Bromkalium zerfallen. In höherer Temperatur verlieren sie etwas Wasser.

2. Natrium-Bleibromür lässt sich wie das Kalisalz darstellen, bildet prismatische Krystalle und wird durch Wasser gleichfalls zersetzt.

Die Verbindungen des Bromblei's mit kohlensaurem, phosphorsaurem und phosphorigsaurem Bleioxyd s. bei diesen letzteren. *R.*

Bleichlorür. $PbCl_2$ Zusammensetzung: Blei 74,52, Chlor 25,48. Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen metallisches Blei langsam auf, bis sie mit dem Chlorür gesättigt ist. Die gewöhnlichen

Digitized by Google

Bereitungsmethoden des letzteren sind indess folgende: Man übergiefst Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure, und kocht die Masse mit Wasser aus, oder man fällt die concentrirte Auflösung eines Bleisalzes durch jene Säure oder durch ein auflösliches Chlormetall.

Es krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich, nach Bischof, bei 12°,5 in 135 Theilen, dagegen bei Kochhitze in etwa 30 Th. Wasser auf. In mit Chlorwasserstoffsäure oder anderen Säuren vermischtem Wasser ist es viel weniger löslich; auch durch Chlorcalcium kann es aus seiner wässerigen Auflösung gefällt werden. In Alkohol von 94 Procent ist es völlig unlöslich; aber von schwächerem Alkohol wird es in geringer Menge aufgenommen.

Das Chlorblei schmilzt noch vor dem Glühen, und erstarrt zu einer gelblich weifsen durchscheinenden Masse (Hornblei). Es ist, nach J. Davy, beim Ausschluss der Luft und bei Rothglühhitze nicht flüchtig, beim Zutritt derselben raucht es aber, und hinterlässt einen gelben oxydhaltigen Rückstand. Mit einer gleichen Menge Schwefel zusammengeschmolzen, bildet es eine schwarzbraune Masse, welche sich beim Erkalten in zwei Schichten trennt, deren untere aus Schwefelblei besteht. (A. Vogel.)

Das Chlorblei bildet mehrere basische Salze:

1) Einfach basisches Chlorblei, $PbCl_2 + PbO$; Zusammensetzung: Chlorblei 55,2, Bleioxyd 44,8, erhält man, nach Brandes, durch Digestion des neutralen mit einer concentrirten Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Es bildet ein weisses, ziemlich hygroskopisches Pulver, färbt sich beim Erhitzen gelb, schmilzt dann zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und verdampft zum Theil.

2) Zweifach basisches Chlorblei. Diese Verbindung kommt in der Natur vor; sie findet sich in den Mendip-Hügeln bei Churchill in Sommersetshire in England, und hat den Namen Mendipit erhalten. Berzelius fand sie im Wesentlichen aus $PbCl_2 + 2\,PbO$, oder aus 38,38 Procent des ersteren und 61,62 Procent des letzteren zusammengesetzt.

3) Dreifach basisches Chlorblei entsteht, wenn die Auflösung des neutralen Salzes durch Ammoniak gefällt wird. Es bildet ein weifses, in Wasser unauflösliches Pulver, welches 7 Procent Wasser enthält, welches beim Erhitzen entweicht, worauf das Salz gelb wird und schmilzt. Es wird durch $PbCl_2 . 3\,PbO + 4$ aq. bezeichnet, und enthält danach: Chlorblei 27,27, Bleioxyd 65,67, Wasser 7,06.

4) Sechsfach basisches Chlorblei. $PbCl_2 + 6\,PbO$. Diese Verbindung wird dargestellt, indem man ein Gemisch von 1 Theil Salmiak und 10 Theilen Bleioxyd zum Schmelzen erhitzt. Dabei scheidet sich metallisches Blei ab, dessen Sauerstoff sich mit Wasserstoff des Ammoniaks verbindet, während gleichzeitig Chlorblei entsteht. Bei langsamem Erkalten erstarrt die Masse in Form von würfelförmigen Krystallen, während sie gewöhnlich eine blättrige Struktur besitzt. Wegen seiner gesättigt gelben Farbe dient dieses Salz unter dem Namen Kassler Gelb als Malerfarbe. Es kann auch erhalten werden, wenn Bleioxyd mit der Hälfte oder, nach anderen Vorschriften, nur mit ¼ bis ⅛ seines Gewichts an Kochsalz digerirt wird, indem man das Ganze mit Wasser zum Brei anrührt. Das Bleioxyd schwillt zu einer weifsen Masse an, von der man die Flüssigkeit, welche kaustisches Natron und etwas Bleioxyd in Auflösung enthält, abgiefst. Man wäscht sie hierauf, trocknet und schmilzt sie, wobei sie ihr Wasser verliert und gelb wird. Vielleicht ist aber diese

Digitized by Google

Substanz, welche man auch von dem wahren Kassler Gelb, oder dem auf trocknem Wege erhaltenen Produkt unterscheidet, im Wesentlichen nur dreifach basisches Salz; es führt zum Unterschiede von jenem auch die Namen Turner's Patentgelb oder Englisches Gelb.

Von Salpetersäure wird das 6fach basische Chlorblei in neutrales verwandelt, indem sich das Bleioxyd auflöst. In Kalilauge ist es vollkommen auflöslich.

Das 3fach basische Chlorblei verbindet sich mit den alkalischen Chlorüren zu Doppelsalzen, welche Becquerel durch Anwendung eines lange anhaltenden schwachen elektrischen Stroms dargestellt hat. Die beiden Schenkel eines Hebers trennte er durch feuchten Thon, brachte in den einen salpetersaure Bleioxydauflösung, in den anderen eine concentrirte Solution von einem alkalischen oder erdigen Chlorür, und verband beide Auflösungen durch einen Kupferstreifen, dessen Enden fast den Thon berührten. Auf solche Art bildeten sich nach längerer Zeit an dem Kupfer in dem alkalischen Chlorür kleine Krystalle des Doppelsalzes in Tetraederform, welche von Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden. *R.*

Bleichlorür-Ammoniak. Nach H. Rose absorbiren 100 Theile Bleichlorür in Ammoniakgas 9,27 Theile, was einer Verbindung $= 2\,PbCl_2 + 3\,NH_3$ entspricht. Durch Erhitzen entweicht das Ammoniak aus dieser Verbindung leicht. *R.*

Bleicyanür, $PbCy_2$; Zusammensetzung: Blei 79,69, Cyan 20;31, erhält man durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit Cyankalium als ein weifses Pulver, welches in starken Säuren, nicht aber in alkalischen Cyanmetallen auflöslich ist, und bei der Destillation ein Bleicarburet hinterlässt, welches, wenn die Temperatur nicht zu sehr gesteigert wurde, pyrophorisch ist. Vom Chlor wird das Cyanblei vollständig zerlegt. Mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd übergossen, bildet es Cyansilber; beim Erhitzen schwärzt sich indessen das Ungelöste, während aus der Auflösung beim Erkalten ein weifser krystallischer Niederschlag, vielleicht basisch salpetersaures Bleioxyd, sich absetzt. (*Wöhler in Poggend. Ann.* I. 235.) *R.*

Bleieisencyanid s. Ferridcyanblei.

Bleieisencyanür s. Ferrocyanblei.

Bleierze. Die wichtigsten sind:

Gediegen Blei $= Pb$; (?)
Mennige $= PbO + Pb_2O_3$;
Bleiglanz $= PbS$;
Selenblei $= PbSe$;
Tellurblei $= PbTe$;
Cotunnit $= PbCl_2$;
Mendiffit $= PbCl_2 + 2\,PbO$;
Weifsbleierz $= PbO + CO_2$;
Bleihornerz $= (PbO + CO_2) + PbCl_2$;
Bleivitriol $= PbO + SO_3$;
Lanarkit (Bleisulfocarbonat) $= (PbO + SO_3) + (PbO + CO_2)$;
Leadhillit (Bleisulfotricarbonat) $= (PbO + SO_3) + 3\,(PbO + CO_2)$;
Kupferbleivitriol $= (PbO + SO_3) + (CuO + H_2O)$;
Pyromorphit (Grünbleierz etc.) $= 3\,(3\,PbO + P_2O_5) + PbCl_x$

Digitized by Google

(Die Phosphorsäure wird ganz oder theilweise durch Arseniksäure, und das Chlorblei durch Fluorcalcium ersetzt. Auch eine Verbindung, welche arseniksaures Bleioxyd und phosphorsauren Kalk, verbunden mit Chlorblei, enthält, kommt als Hedyphan vor.)
Rothbleierz = $PbO + CrO_3$;
Melanochroit = $3PbO + 2CrO_3$;
Vauquelinit = $2(3PbO + 2CrO_3) + (3CuO + 2CrO_3)$;
Vanadinbleierz = $2PbO + VO_3$, $PbCl_2$;
Wolframbleierz = $PbO + WO_3$;
Gelbbleierz = $PbO + MoO_3$. Auch $3PbO + MoO_3$ kommt vor.
Bleigummi = $(PbO + 2Al_2O_3) + 6H_2O$;
Zinkenit = $PbS + Sb_2S_3$;
Federerz = $(PbS + Sb_2S_3) + PbS$;
Boulangerit = $(PbS + Sb_2S_3) + 2PbS$;
Jamesonit = $2(PbS + Sb_2S_3) + PbS$;
Plagionit = $3(PbS + Sb_2S_3) + PbS$;
Bournonit = $(3Cu_2S + Sb_2S_3) + 2(3PbS + Sb_2S_3)$;
Nadelerz = $(Cu_2S + BiS) + 2(PbS + BiS)$;
Selenbleikupfer = $PbSe + CuSe$. Selenkupferblei = $2PbSe + CuSe$;
Selenquecksilberblei = $3PbSe + HySe$;
Selenkobaltblei = $CoSe_2 + 6PbSe$. *R.*

Bleiessig (Bleiextract) ist im wesentlichen ein basisch essigsaures Bleioxyd, welches als äufserliches Heilmittel angewendet wird Früher wurde dies Präparat gewöhnlich durch Kochen von destillirtem oder rohem Essig mit einem Ueberschuss von feingepulverter Glätte oder Massicot dargestellt; man setzte die Operation fort, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, filtrirte sie von dem Unaufgelöseten ab, und concentrirte sie durch Eindampfen bis zum specif. Gew. von 1,5. In neuerer Zeit wird der Bleiessig fast allgemein durch Digestion einer Bleizuckerauflösung mit Bleiglätte dargestellt. Nach der Preufsischen Pharmakopöe werden 6 Unzen gereinigter Bleizucker und 3 Unzen geschlämmte Bleiglätte in einem verschliefsbaren Gefäfse mit 21 Unzen destillirtem Wasser übergossen, und so lange unter öfterem Umschütteln hingestellt, bis die rothe Farbe des Bodensatzes in eine weifse übergegangen ist, worauf man filtrirt. Das spec. Gew. dieses Bleiessigs soll = 1,23 bis 1,24 seyn. Nach Liebig (Geiger's Pharmacie) werden auf 6 Theile krystallisirten Bleizucker 7 Theile geglühte und geschlämmte Bleiglätte und 30 Theile Wasser genommen. Ist die Flüssigkeit kupferhaltig, so bringt man etwas metallisches Blei hinein. Nach Geiseler soll dies nur dann vollständig wirken, wenn man gleichzeitig Essigsäure hinzusetzt, weshalb er empfiehlt, die anzuwendende Bleiglätte vorher durch kohlensaures Ammoniak vom Kupfer zu befreien.

Der auf solche Art bereitete Bleiessig enthält, wenn nicht ein grofser Ueberschuss an Bleiglätte genommen und das Ganze gekocht wurde, stets eine gewisse Menge neutrales, und auch anderthalbfach basisch essigsaures Bleioxyd.

Der Bleiessig bildet eine farblose oder bei Anwendung von rohem Essig eine gelbliche oder bräunliche Flüssigkeit, deren specif. Gew. nach den verschiedenen Pharmakopöen von 1,24 bis 1,5 schwankt. Sie ist von etwas dickflüssiger Consistenz (daher Bleiextrakt), von süfsem und herbem Geschmack und alkalischer Reaction. An der Luft setzt er ei-

Digitized by Google

nen weifsen Niederschlag, ein Gemenge von kohlensaurem und fünffach basisch essigsaurem Bleioxyd ab, und noch schneller geschieht dies durch Verdünnen mit kohlensäurehaltigem Wasser. Ein solches Gemisch, versetzt mit Weingeist, ist als Goulard's Wasser officinell. Der Bleiessig fällt die Auflösung des arabischen Gummis, und wird in concentrirter Form auch von Alkohol gefällt.

Im wesentlichen ist er eine Auflösung von zweifach basisch (drittel-) essigsaurem Bleioxyd. Ueber dies Salz im reinen Zustande s. Essigsaures Bleioxyd. *R.*

Bleiextract, s. Bleiessig.

Bleifluorür. $PbFl_2$. Zusammensetzung: Blei 84,7, Fluor 15,3. Es wird durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd durch Fluorwasserstoffsäure, oder durch Zersetzung von kohlensaurem Bleioxyd mittelst der letzteren erhalten. Es bildet ein weifses, in Wasser wenig lösliches, leicht schmelzbares Pulver, welches sich jedoch in Chlorwasserstoff- und Salpetersäure auflöst, von denen es beim Abdampfen zersetzt wird.

Wenn man dieses Salz mit kaustischem Ammoniak übergiefst, oder eine Fluorverbindung mit Bleioxyd zusammenschmilzt, so bildet sich ein basisches Fluorblei, welches leichter auflöslich ist als das neutrale. Diese Auflösung schmeckt zusammenziehend, und setzt beim Stehen an der Luft kohlensaures Bleioxyd ab, gemengt oder verbunden mit Fluorblei.

Ein Chlor-Fluorblei entsteht bei der Fällung von Chlorblei mit Fluornatrium, oder von essigsaurem Bleioxyd mit einem Gemenge von 2 Theilen Fluornatrium und 3 Theilen Chlornatrium. Dies Doppelsalz löst sich in Wasser schwer, aber ohne Zersetzung auf; auch in Salpetersäure ist es auflöslich, und beim Erhitzen schmilzt es. Nach der Analyse von Berzelius enthält es 1 At. von jedem der beiden Salze. *R.*

Bleigelb, syn. von Bleioxyd.

Bleiglätte s. Bleioxyd.

Bleiglanz, das am häufigsten vorkommende Bleierz, in Formen des regulären Systems krystallisirend, unter denen der Würfel vorherrscht, dessen Flächen ein sehr vollkommener, blättriger Bruch entspricht; specifisches Gewicht = 7,5. Vor dem Löthrohre schmilzt er nach Verflüchtigung des Schwefels. Er ist reines Schwefelblei = PbS. *R.*

Bleiglasur ist im wesentlichen kieselsaures Bleioxyd, eine leichtschmelzbare Verbindung. Zu ihrer Darstellung wendet man Bleiglätte oder Bleiglanz (Glasurerz, Alquifoux) an. Diese Substanzen werden auf eigenen Mühlen mit Wasser fein gemahlen, und mit Lehm, oder, für weifse Waare, mit geschlämmtem Sand vermischt. In dies flüssige Gemenge taucht man die zu glasirenden Geschirre ein, nachdem sie lufttrocken geworden, oder, was seltener geschieht, nachdem sie schwach gebrannt sind. In der Hitze verbindet sich die Kieselsäure mit dem Bleioxyde, welches entweder direct hinzugesetzt wurde, oder welches sich aus dem Schwefelblei erst bildet, und es erzeugt sich so ein gelbliches durchsichtiges Glas. Die Leichtflüssigkeit dieser Glasur wird durch die gröfsere Menge des Bleioxyds bedingt; 4 Theile Lehm und 7 Theile Bleiglätte geben ein gutes Verhältniss, wobei jedoch nicht zu übersehen ist,

Digitized by Google

dass es zugleich von der Mischung des Thons abhängig ist, und jenes Verhältniss daher nicht für alle Thonarten passen kann.

Das Haupterforderniss einer guten Bleiglasur ist, dass sie gut eingebrannt sei, und kein freies Bleioxyd enthalte. Sie wird alsdann von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Im Gegentheil kann sie allerdings Nachtheil für die Gesundheit haben, insofern sich etwas Bleioxyd in den schwächeren Pflanzensäuren auflösen könnte, welche zum häuslichen Gebrauche dienen. Schon Westrumb und Heyer haben indessen bewiesen, dass eine gute Bleiglasur ganz unschädlich ist. *R.*

Bleigummi, ein in traubigen und nierenförmigen Massen von gelbbrauner Farbe vorkommendes Fossil von 6,24 specif. Gewicht, welches vor dem Löthrohre anschwillt, und selbst in starker Hitze nur theilweise schmilzt. Die Analysen von Berzelius und von Dufrénoy zeigen, dass es der Formel $(PbO + 2\,Al_2O_3) + 6\,H_2O$ gemäfs zusammengesetzt ist. *R.*

Bleijodür. $Pb\,J_2$. Zusammensetzung: Blei 45,64, Jod 54,96. Durch Fällung eines Bleisalzes mittelst eines auflöslichen Jodmetalls dargestellt, erscheint es als ein hellgelber Niederschlag, welcher sich nach Denot in 194 Theilen kochenden und in 1235 Th. kalten Wassers auflöst. Aus der heifsen Auflösung krystallisirt es in goldgelben dünnen 6seitigen Tafeln von lebhaftem Glanz. Es löst sich in kaustischem Kali, so wie in den alkalischen Jodmetallen auf. Beim Erhitzen färbt es sich dunkler, zuletzt bräunlich schwarz, und schmilzt alsdann, wobei es sich, wenn die Luft Zutritt hat, gleich dem Chlorür zum Theil zersetzt. Essigsäure vermehrt seine Löslichkeit nicht.

Es scheint auch eine Verbindung von Blei mit mehr Jod zu geben. Wenigstens erhält man durch Vermischen von salpetersaurem Bleioxyd mit dreifach Jodkalium einen braunen Niederschlag. (Boullay)

Das Bleijodür verbindet sich mit dem Bleioxyd in mehren Verhältnissen zu basischen Salzen. 1) Einfach basisches Bleijodür, $PbJ_2 + PbO$, Zusammensetzung: Jodblei 67,33, Bleioxyd 32,67. Es wird, nach Denot, erhalten, wenn ein Gemisch von neutralem und etwas basisch essigsaurem Bleioxyd durch Jodkalium gefällt wird. Der Niederschlag enthält aber neutrales Salz, von dem er durch Auskochen mit Wasser befreit werden muss. Die basische Verbindung bleibt dann zurück. Sie entsteht gleichfalls, wenn das neutrale Salz mit kohlensaurem Bleioxyd und Wasser gekocht wird; es entweicht dann Kohlensäure. Nach R. Brandes wird dasselbe Salz erhalten, wenn man Bleiessig durch Jodkalium zersetzt, während nach Denot hierbei das folgende entsteht. Es ist ein blassgelbes, in Wasser unauflösliches Pulver.

Nach Brandes erhält man diese Verbindung auch, wenn Jodkaliumlösung mit einem grofsen Ueberschuss von neutralem essigsaurem Bleioxyd längere Zeit in Berührung bleibt, wobei das anfangs niedergefallene neutrale Salz weit heller von Farbe wird, und die Flüssigkeit freie Essigsäure enthält. Umgekehrt entzieht, nach der Angabe desselben Chemikers, die letztere dem basischen Salze das darin enthaltene Oxyd, so dass neutrales Jodür übrig bleibt. Durch eine Jodkaliumlösung kann das basische Salz nicht in neutrales verwandelt werden.

2) Zweifach basisches Bleijodür, $PbJ_2 + 2\,PbO$, entsteht, nach Denot, wenn man Jodkalium und zweifach basisch essigsaures Bleioxyd vermischt. Es enthält Jodblei 50,75, Bleioxyd 49,25.

Digitized by Google

3) Fünffach basisches Bleijodür, $PbJ_2 + 5\,PbO$, entsteht bei Anwendung von 5fach basisch essigsaurem Bleioxyd. Es enthält 29,2 Jodblei und 70,8 Bleioxyd.

Alle diese basischen Salze enthalten, nach Denot, chemisch gebundenes Wasser, welches sie erst bei 200° verlieren. Die Menge desselben macht 1 At. aus. Sie schmelzen, über 300° erhitzt, zersetzen sich aber zum Theil, während ein gelbes durchsichtiges Glas zurückbleibt.

Saures Bleijodür ist von Guyot beschrieben worden. Man erhält es, wenn man Bleifeile mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure beim Zutritt der Luft stehen lässt, oder das neutrale Salz unmittelbar mit der Säure behandelt. Es krystallisirt in weifsen seidenglänzenden Nadeln, zersezt sich aber sehr leicht schon an der Luft, schneller noch durch die Wärme und auch durch Wasser in Jodür und freie Säure, und soll 1 At. Jodür und 2 At. Jodwasserstoffsäure enthalten. (*J. de Chem. méd. Mai* 1836 *p.* 247. *Ann. der Pharm.* XX. 44.)

Doppelsalze von Bleijodür. Kalium-Bleijodür, eine von Boullay entdeckte Verbindung. Das Jodblei ist in Jodkalium sehr leicht auflöslich, und beide verbinden sich mit einander in mehren Verhältnissen.

1) $KJ_2 + 2\,PbJ_2$ entsteht, wenn man zu einer eiskalten Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd eine nicht zu concentrirte von Jodkalium setzt. Das anfangs niederfallende Jodür verwandelt sich bald in eine gelblich weifse Krystallmasse. Ebenso bildet sich diese Verbindung stets, wenn Bleijodür im Ueberschuss und mit verdünnter Jodkaliumauflösung behandelt wird; ferner, wenn die bei der Darstellung des folgenden erhaltene Mutterlauge verdampft oder mit Wasser oder Alkohol vermischt wird. Sie erscheint in seidenartig glänzenden schwachgelblichen, zuweilen deutlich prismatischen Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern, durch viel Wasser zersetzt werden, während sich, wenn man erwärmt, nur die Hälfte des Jodbleis abzusondern scheint, die aber beim Erkalten wieder die frühere Verbindung eingeht. Auch vom Alkohol wird dies Doppelsalz zersetzt, wiewohl sich ein Theil unverändert auflöst. In der Hitze färbt es sich orangeroth, verliert etwa 3 Procent Wasser und schmilzt zu einer rothen Flüssigkeit, welche zu einer gelben Masse erstarrt. Der angeführten Formel gemäfs, enthält es: Jodkalium 26,47, Jodblei 73,53. Boullay's Analysen haben indess stets etwas mehr von dem ersteren gegeben.

2) $2KJ_2 + PbJ_2$ bildet sich auf ähnliche Art wie das vorhergehende Salz, nur mit Anwendung einer concentrirten und im Ueberschuss vorhandenen Auflösung von Jodkalium. Es gleicht im Ansehen dem ersteren, und enthält: Jodkalium 59,02, Jodblei 40,98.

Das Ammonium-Bleijodür wird durch Fällen von salpetersaurem Bleioxyd durch Jodammonium als ein weifses, durch Wasser zersetzbares Salz erhalten.

Nach Berthemot wird das Bleijodür durch die Carbonate von Kali, Natron, Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde zersetzt, wobei sich ein Doppeljodür bildet. Auch soll nach demselben eine geringe Menge Jodblei dem Jodkalium die Fähigkeit ertheilen, in Oktaedern zu krystallisiren.

R.

Blei-Kobaltcyanid, Blei-Kupfercyanür, Blei-Nickelcyanid u. s. w., siehe die entsprechenden Kaliumsalze.

Digitized by Google

Bleimulm, ist ein zersetzter Bleiglanz, Kohlensäure und Schwefelsäure enthaltend. *R.*

Bleioxyd. Pb O. Zusammensetzung: Blei 92,83, Sauerstoff 7,17. Atg. = 1394,438. Chemisch rein erhält man es nach Berzelius, wenn man salpetersaures Bleioxyd in einem Platintiegel glüht, bis alle Salpetersäure entfernt ist, es dann zu Pulver reibt, und einige Stunden lang mit seinem doppelten Gewicht an neutralem salpetersaurem Bleioxyd und mit Wasser digerirt, und die Flüssigkeit hierauf abgiefst. Beim Erkalten fällt halbbasisch salpetersaures Bleioxyd nieder, welches man durch Auflösen in siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Krystalle werden ausgepresst und getrocknet. Die bei der Bildung dieses Salzes zu Anfang erhaltene Mutterlauge enthält ein noch basischeres Salz, welches beim Vermischen mit einer Auflösung des neutralen niederfällt. Mit dem pulverförmigen, noch feuchten Niederschlag wird ein Platintiegel eine halbe Linie dick ausgestrichen, und nachdem dieser Beschlag trocken geworden, bringt man das halbbasische Salz hinein, und zwar in Stücken, um es nach Beendigung des Versuchs für sich herausnehmen zu können. Hierauf setzt man den Tiegel in einen bedeckten gröfseren, welchen man zwischen Kohlen bis zum Rothglühen erhitzt, bis zu einer Temperatur, bei welcher das Bleioxyd nicht schmilzt. Die vollständige Zersetzung erkennt man leicht, weil es sich zuerst in Mennige verwandelt, welche in der Hitze fast schwarz erscheint. Nachdem diese Farbe verschwunden ist, wird die Hitze noch eine gute halbe Stunde lang unterhalten, und dann der Tiegel herausgenommen. Alle diese Vorsichtsmafsregeln sind nöthig, um ein vollkommen reines Bleioxyd zu erhalten. Denn das durch bloſses Glühen des salpetersauren Salzes gewonnene Oxyd enthält, wenn die Operation in Metallgefäfsen geschah, stets fremde metallische Theile, und wenn sie in Porcellangefäfsen erfolgte, mehr oder weniger Kieselsäure. Statt des salpetersauren Salzes kann man sich auch des reinen kohlensauren oder oxalsauren Bleioxyds bedienen.

Das im Grofsen durch direkte Oxydation des Bleis erhaltene Oxyd führt den Namen Massicot. Man schmilzt möglichst reines käufliches Blei auf einem Flammenherde mit vertiefter Sohle ein, und calcinirt es unter fortdauerndem Umrühren; nach hinlänglicher Oxydation zieht man es heraus, breitet es auf der Hüttensohle aus, besprengt es zur Abkühlung mit Wasser, und trennt es durch Mahlen und Schlämmen von beigemengten metallischen Theilen.

Nach Becquerel erhält man Bleioxyd in Würfeln krystallisirt, wenn man es kurze Zeit mit Kalihydrat schmilzt; bei längerer Einwirkung der Hitze bildet sich braunes Superoxyd. Marx hat die Beobachtung gemacht, dass man durch Erhitzen von kohlensaurem Bleioxyd mittelst des Löthrohrs Krystalle von Bleioxyd erhält. Payen hat gefunden, dass man dies Oxyd im krystallisirten Zustande erhält, wenn man in der Wärme eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einem Ueberschuss von Ammoniak behandelt; es fällt dann neben dem Hydrat in Gestalt dünner gelblichweifser glänzender Lamellen nieder, die durch Abschlämmen von jenem getrennt werden können. Wählt man statt des neutralen das dreifach basisch essigsaure Salz, erhitzt 100 Volumina seiner gesättigten Auflösung, mit 50 Volum. Wasser gemischt, zum Kochen, und fügt ein gleichfalls heifses Gemisch von 50 Volum. Wasser und 8 Vol. Ammoniak (von 20°) hinzu, so erhält man das Oxyd frei von Oxydhy-

Digitized by Google

drat, und bei geringerer Menge des Fällungsmittels erfolgt die Krystallisation so langsam, dass man reguläre Oktaeder erhält. Brendecke hat ein ähnliches Resultat bei Anwendung von Kalkwasser statt des Ammoniaks erhalten. Schon Vogel und Houtou-Labillardière haben das Bleioxyd krystallisirt erhalten; der Letztere löste es in Kalilauge auf, und liefs diese Auflösung Kohlensäure anziehen, wobei es sich aussonderte. Nach Mitscherlich sondert es sich aus einer heifsen concentrirten Auflösung in Kalilauge beim Erkalten theils in gelblichen, theils in rothen Blättchen aus, von denen die letzteren, wenn man sie erhitzt, beim Erkalten gleichfalls gelb werden. Man kann dies rothe Bleioxyd in gröfserer Menge erhalten, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Auflösung eines Bleisalzes hinzusetzt, und das Ganze einige Zeit im Kochen erhält. Durch Schlämmen scheidet man es ab. Da dies gelbe Bleioxyd beim Erhitzen stets roth wird, so muss man daraus schliefsen, dass dieser Unterschied, gleichwie beim gelben und rothen Quecksilberjodid, auf einer verschiedenen Lage der kleinsten Theilchen beruht, und dass diejenige, welche die rothe Farbe hervorbringt, auch bei niederer Temperatur erzeugt werden kann, und bei derselben sich erhält. Mitscherlich leitet hiervon die rothe Farbe mancher von Mennige und Kupferoxydul freien Glätte ab.

Bleiglätte ist das beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnene geschmolzene Bleioxyd. (S. die Artikel Abtreiben und Bleiarbeit.) Dieses Product (auch Gold- oder Silberglätte nach der verschiedenen Farbe genannt) ist stets mit fremdartigen Theilen verunreinigt. Sie enthält Kupferoxyd oder Oxydul, gewöhnlich Spuren von Silber, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, zuweilen auch Antimon. Bischof hat gezeigt, dass eine kupferhaltige Glätte sich durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak reinigen lässt, ein Process, der auch im Grofsen ausführbar ist, da dies Salz sich durch Destillation immer wieder gewinnen lässt.

Dass aber auch noch andere Bestandtheile in der Glätte enthalten seyn können, zeigt eine Analyse der gelben Glätte von Freiberg, welche Kersten ausgeführt hat (J. f. pr. Chem. XVI. 201.). Ledoyen's Unterscheidung käuflicher Bleiglätte-Sorten s. im J. de Pharm. 1834. pag. 11.

Die Krystallform des Bleioxyds ist nach Mitscherlichs Beobachtung ein Rhombenoktaeder; deutliche Krystalle bilden sich zuweilen beim langsamen Erkalten gröfserer Massen geschmolzener Glätte. Die Farbe des Bleioxyds ist, wie schon angeführt wurde, verschieden; wurde es aus Bleisalzen dargestellt, welche bei der Operation nicht schmelzen, so ist es schwefelgelb, wird aber beim Reiben roth. In der Rothglühhitze schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, welche zu einer krystallinischen durchscheinenden gelblich rothen Masse erstarrt. Beim Schmelzen wird es leicht reducirt, und besonders geschieht dies in Silber- oder Platintiegeln, wegen der Verwandtschaft des Bleis zu diesen Metallen. Kieselhaltige Schmelzgefäfse greifen es gleichfalls an, indem sich ein leichtflüssiges Bleioxydsilikat bildet. Im geschmolzenen Zustande ist es nach Faraday ein Elektrolyt.

Schon Scheele machte die Beobachtung, dass sich Bleioxyd in Wasser auflöse, so dass letzteres durch Kohlensäure oder Schwefelsäure getrübt werde. Nach neueren Versuchen von Bonsdorff erfordert 1 Thl. Bleioxyd etwa 7000 Thle Wasser, und bildet eine alkalisch rea-

Digitized by Google

girende Flüssigkeit, welche durch Anziehen von Kohlensäure leicht ihren Bleigehalt verliert.

Nach Siebold und Brendecke hingegen ist das Bleioxyd, es mag bereitet seyn wie es wolle, ganz unauflöslich, sowohl in reinem als in salzhaltigem Wasser, bei Ausschluss wie bei Gegenwart von Luft, nur bildet sich im letztern Fall ein Carbonat, welches, wenn es nicht sorgfältig durch Filtration abgeschieden wird, leicht eine Täuschung bewirken kann. Auch Herberger hat dasselbe Resultat erhalten. (Buchn. Repert. III. 155. V. 55. v. Bonsdorff im Pharm. Centr. 1836. S. 520.)

Ueber das Verhalten des Bleioxyds zu den Säuren und Basen siehe die besonderen Artikel.

Die Wirkung der Bleiglätte auf Schwefelmetalle, insbesondere für metallurgische Zwecke, untersuchte Berthier. Ann. Chim. Phys. XXXIX. 244. Poggend. Ann. XV. 278.

In seinen früheren Versuchen fand Berzelius, dass 100 Theile Blei sich mit 7,722 Theilen Sauerstoff verbinden, ein Resultat, welches er bei der Reduktion von Bleioxyd in Wasserstoffgas erhielt. Andere Versuche geben die letztere Zahl = 7,744, 7,731 und 7,721. Als Mittel aller Versuche wurden 7,725 Thle angenommen, wonach die procentische Zusammensetzung = 92,829 Blei und 7,171 Sauerstoff wird. Die Mittelzahl von 6 späteren Versuchen, deren schon bei der allgemeinen Bestimmung des Atomgewichts des Bleis Erwähnung geschah, fiel wiederum zu 92,8277 Blei und 7,1723 Sauerstoff aus. *R.*

Bleioxyd, Verhalten zu starken Basen. Das Bleioxyd tritt gegen starke Basen entschieden electro-negativ auf. So verbindet es sich mit dem Kali zu einem Bleioxyd-Kali, welches man durch Auflösen von 1 Th. Bleioxyd in concentrirter Lauge von 11 Th. Kali erhält. Ob aber das, was man als krystallisirtes Bleioxydkali beschrieben hat, wirklich diese Verbindung war, ist sehr zu bezweifeln; wahrscheinlich war es nichts als Bleioxyd. 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Auch Baryt- und Kalkwasser besitzen diese Eigenschaft, und es soll der Bleioxydkalk in schwer löslichen Nadeln krystallisiren. Kocht man Kalkmilch mit Bleioxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, welche Haare, Nägel, Horn und Wolle schwärzt. Ueberhaupt schmilzt das Bleioxyd mit Erden oder Metalloxyden leicht zusammen. Ein Bleioxyd-Silberoxyd hat Wöhler entdeckt. Wenn die Auflösung eines Bleisalzes ein Silbersalz beigemischt enthält, so bewirkt kaustisches Kali einen gelben Niederschlag, welcher im Ueberschusse des Fällungsmittels unauflöslich ist, weshalb er dadurch leicht von beigemengtem Bleioxyd zu trennen ist. Diese Verbindung ist in Salpetersäure leicht löslich; am Lichte wird sie schwarz; beim Glühen hinterlässt sie ein Gemenge von metallischem Silber- und Bleioxyd; in Wasserstoffgas reducirt sie sich in gelinder Hitze zu einer leicht schmelzbaren Legirung beider Metalle. Sie besteht aus $AgO + 2PbO$, oder aus 34,23 Procent Silberoxyd und 65,77 Procent Bleioxyd. *R.*

Bleioxydhydrat. Das Hydrat des Bleioxyds erhält man, wenn man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu überschüssigem Ammoniak hinzusetzt, wobei es sich als ein weifser pulveriger Niederschlag absondert. Bei Anwendung von Wärme erhält man gleichzeitig wasserfreies Oxyd (Payen). Wenn man Blei in reines Wasser bringt, so bildet sich Bleioxydhydrat, von dem sich ein Theil auflöst. (v. Bonsdorff.)

Digitized by Google

Nach Winkelblech erhält man bei der Fällung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd durch kaustisches Kali einen Niederschlag, welcher stets eine gewisse Menge basisches Salz enthält. Nach anderen Angaben lässt sich diesen Niederschlägen durch Digestion mit einem kleinen Ueberschuss des Alkalis alle Säure entziehen.

Das nach Payen dargestellte Bleioxydhydrat erscheint unter dem Mikroskope als prismatische Krystalle; beim Erhitzen verliert es leicht sein Wasser. Es besteht nach Payen aus 3 At. Bleioxyd und 2 At. Wasser, welche Verbindung 94,9 Proc. des erstern und 5,1 Proc. des letztern enthalten muss. Nach älteren Angaben soll 1 At. Bleioxyd mit 1 oder 2 At. Wasser verbunden seyn.

Bleioxyd-Sesquioxyd (Rothes Bleisuperoxyd. Mennige). $PbO + Pb_2O_3$. Zusammensetzung: Blei 90,66, Sauerstoff 9,34. Atg. = 4283,50. Diese Oxydationsstufe des Bleis bildet sich, wenn das Oxyd in höherer Temperatur Gelegenheit findet, Sauerstoff anzuziehen. Es wird wegen seiner Anwendung als Farbematerial im Grofsen in den sogenannten Mennigbrennereien dargestellt. In England, insbesondere in Derbyshire, bedient man sich zur Oxydation des Bleis eines Reverberirofens mit zwei Feuerherden, welche sich unter einem gemeinsamen elliptisch gewölbten Dache befinden. Beide Herde sind an den äufsersten Enden des Ofens angebracht, und von dem mittlern Theile, dem Bleiherde, nur durch eine kleine Mauer getrennt. Zur Feuerung bedient man sich der Koaks. Auf den Bleiherd legt man etwa 1500 Pfund Blei, wovon $^1/_{10}$ in unreinem (Hartblei) besteht, und sobald es geschmolzen ist, wird es mit einer eisernen Krücke hin und her gezogen, das entstandene Oxyd aber zur Seite geschafft. Hierbei ist die Temperatur dunkle Rothglühhitze. Nach 24 Stunden nimmt man das auf diese Art erzeugte Massicot heraus, mahlt und schlämmt es sehr fein, und bringt es von neuem auf den Bleiherd, während eine gleiche Temperatur 48 Stunden lang unterhalten wird, womit man so lange fortfährt, bis eine herausgenommene Probe in der Hitze dunkelroth, beim Erkalten lebhaft hellroth erscheint. Der Ofen muss verschlossen langsam erkalten, weil davon grofsentheils der Erfolg der Operation abhängt. In der Construction der Oefen und in der Art der Massicotbereitung weicht die Fabrication der Mennige an anderen Orten ab, wiewohl das Wesentliche des Processes sich gleichbleibt. So bedient man sich in deutschen Fabriken zur Umwandlung des Massicots in Mennige eines besondern Ofens (Mennig- oder Farbeofen), in welchem das Oxyd nicht auf einem Herde, sondern in tonnenförmigen, an beiden Enden offenen Töpfen liegt. Auch wird die Operation des Brennens zuweilen wiederholt, um die Farbe des Products zu erhöhen. Statt des Bleioxyds kann man auch mit gleichem Erfolge kohlensaures Bleioxyd anwenden; eine daraus dargestellte Mennige, welche indess noch etwas Kohlensäure enthält, führt als Malerfarbe den Namen Pariserroth. Eine Mennige von vorzüglicher Farbenschönheit findet man, jedoch selten, (z. B. zu Kall in der Eifel) als sekundäres Erzeugniss aus anderen Bleierzen, z. B. Weifsbleierz.

Die Mennige erscheint als ein lebhaft rothes Pulver von 8,94 spec. Gewicht nach Muschenbroek, 9,19 nach Boullay, 8,62 nach Karsten. Sie leitet die Electricität fast gar nicht. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkler, fast violett, und zerfällt in Bleioxyd und Sauerstoffgas. Schweflige und salpetrige Säure entziehen ihr Sauerstoff, unter Bildung

Digitized by Google

von schwefelsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd. Mit Schwefelsäure erhitzt, bildet sie schwefelsaures Bleioxyd unter Freiwerden von Sauerstoffgas. Mit wenig Chlorwasserstoffsäure liefert sie Chlorblei und Bleisuperoxyd, und dieselben Producte entstehen bei Anwendung von Chlorwasser. Bei einer gröfsern Menge jener Säure bilden sich Chlorblei und Chlorgas.

Mit Salpetersäure übergossen, verwandelt sie sich in Superoxyd und Oxyd, von denen das letztere sich in der Säure auflöst. Von concentrirter Essigsäure wird sie in ein farbloses Salz verwandelt, von einer gröfsern Menge klar aufgelöst, aus welcher Auflösung durch Erwärmen, so wie durch Verdünnung mit Wasser, Superoxyd ausgeschieden wird.

Durch ihren Sauerstoffgehalt ist sie fähig, nicht allein unorganische, sondern auch organische Säuren zu oxydiren. Mengt man 2 Th. Mennige und 1 Th. krystallisirte Weinsteinsäure, reibt beides zu einem feinen Pulver, und benetzt das Gemisch dann mit so wenig Wasser, dass eine Masse von kaum breiartiger Consistenz entsteht, so erhitzt sich beim Reiben das Ganze, die Farbe wird weifslich, und der Geruch der Ameisensäure lässt sich wahrnehmen. (Böttger.)

Die Zusammensetzung der Mennige ist lange Zeit nicht richtig bekannt gewesen. Man hielt sie allgemein für eine Verbindung von 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, und die älteren Untersuchungen von Richter, Wiegleb, Vauquelin, Thomson und Berzelius schienen dies zu beweisen. Longchamp suchte zu zeigen, dass sie keine besondere Oxydationsstufe des Bleis, sondern eine Verbindung von 5 Atomen Oxyd und 1 Atom Superoxyd sey, weil er durch Behandlung mit Salpetersäure nur 16,2 bis 16,6 Procent an Superoxyd erhielt. Allein die Beimengungen von reinem, von kohlensaurem und kieselsaurem Bleioxyd, so wie ein Gehalt der Salpetersäure an salpetriger Säure, mussten ein unrichtiges Resultat herbeiführen. Houtou-Labillardière untersuchte eine Mennige, welche sich in krystallisirter Form in einem Mennigofen gebildet hatte, und die, mit Salpetersäure zersetzt, ¼ als Superoxyd zurückliefs. Daraus schloss er, dass die gewöhnliche Mennige 1 At. Oxyd gegen 1 At. Superoxyd, die krystallisirte aber 3 At. Oxyd und 1 At. Superoxyd enthalte.

Die wahre Zusammensetzung der Mennige ist von Dumas entdeckt worden, welcher das reine Präparat theils selbst bereitete, theils käufliches, welches durch Digestion mit Bleizuckerauflösung oder mit Kalilauge von beigemengtem Oxyde befreit worden, durch Glühen in Oxyd verwandelte. Dabei erhielt er nie über 2,4 Procent Sauerstoffgas, und schloss daraus, die Mennige sey eine Verbindung von 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff, wonach sie bei der Verwandlung in Oxyd 2,34 Proc. abgeben muss. Dumas nimmt an, sie sey eine Verbindung von 2 At. Oxyd und 1 At. Superoxyd, $2PbO + PbO_2$, während die von Houtou-Labillardière untersuchten Krystalle $3PbO + PbO_2$ seyen. Berzelius hat indessen darauf aufmerksam gemacht, dass man sie mit gröfserm Rechte den gleichfalls aus 3 At. Metall und 4 At. Sauerstoff bestehenden Oxyd-Oxydulen von Eisen und Mangan analog betrachten könne, nämlich als $PbO + Pb_2O_3$, und die krystallisirte demgemäfs als $2PbO + Pb_2O_3$. Ein solches Sesquioxyd, wie es in diesen Formeln supponirt wird, hat in der That Winkelblech beschrieben (s. Bleisesquioxyd).

Die Mennige dient als Farbe und zur Darstellung von Flintglas; zu

Digitized by Google

diesem Zwecke, welcher mit auf ihrer oxydirenden Kraft beruht, muss sie frei von Eisen-, Kupfer- und Zinnoxyd seyn. Einen Zusatz von Ziegelmehl, Röthel u. s. w. erkennt man leicht, wenn man die Mennige durch Erhitzen in Oxyd verwandelt, und dies in verdünnter Salpetersäure auflöst. *R.*

Bleisaccharat, s. Zucker.

Bleisalze. Das Blei bildet nur eine Reihe von Salzen. Die Bleioxydsalze sind zum Theil in Wasser unlöslich. Dahin gehören: Chlorblei, Jod- und Bromblei, basisches Fluorblei, Bor-, Kiesel- und Titanfluorblei, Ferridcyanblei, basisches Schwefelcyanblei, und die Verbindungen des Bleioxyds mit Salpetersäure, salpetriger Säure, Unterschwefelsäure, unterphosphoriger Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Bromsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Aepfelsäure, und mit den Verbindungen der Schwefelsäure mit Aethyloxyd, Methyloxyd u. s. w. Fast alle übrigen Bleisalze sind im Wasser unauflöslich. Einige lösen sich auch in Säuren wenig oder gar nicht auf, wie das schwefelsaure und chromsaure Bleioxyd. Die wässrigen Auflösungen besitzen einen süfsen und zusammenziehenden Geschmack. Sie werden vom Zink, Zinn und Kadmium metallisch gefällt. Vor den übrigen Metallsalzen charakterisiren sie sich ganz besonders durch ihr Verhalten zu folgenden Reagentien:

Schwefelsäure bewirkt einen weifsen Niederschlag, welcher in Kali auflöslich ist; chromsaures Kali einen gelben, welcher dieselbe Eigenschaft besitzt; Chlorwasserstoffsäure fällt die nicht zu verdünnten Auflösungen, aber der Niederschlag löst sich in einer gröfseren Menge Wassers auf. Schwefelwasserstoffgas fällt die (nicht zu stark sauren) Auflösungen der Bleisalze mit schwarzer Farbe, nur bei vorwaltender Chlorwasserstoffsäure im Anfange zinnoberroth.

Persoz hat gefunden, dass das Bleioxyd die kochenden Auflösungen des salpetersauren Kupferoxyds und Manganoxyduls vollständig, die des salpetersauren Kadmiumoxyds unvollständig niederschlägt, die übrigen salpetersauren Metallsalze hingegen nicht zerlegt. *R.*

Bleischimmer, ein zu Nertschinsk vorgekommenes arsenikhaltiges Schwefelantimonblei, welches Pfaff untersucht hat. *R.*

Bleischweif, ein unreiner Bleiglanz, in der Regel mit Grauspiefsglanz innig gemengt, von dichtem Gefüge. *R.*

Bleisesquioxyd (Bleisuperoxydul). Nach Winkelblech existirt diejenige Oxydationsstufe des Bleies, welche Berzelius in der Mennige supponirt hat, wirklich für sich, und kann rein erhalten werden, wenn man Bleioxyd, aus dem essigsauren Salze durch Kali gefällt, in Kalilauge auflöst, und diese Auflösung in der Kälte mit unterchlorigsaurem Kali oder Natron vermischt. Den dadurch entstandenen gelben Niederschlag wäscht man aus und trocknet ihn. Bei dem unmittelbaren Zusatz jener Salze zur Auflösung eines Bleisalzes erhält man die Verbindung nicht so leicht rein; durch längere Einwirkung der ersteren, so wie durch eine erhöhte Temperatur bildet sich braunes Superoxyd.

Das Bleisesquioxyd ist ein röthlich gelbes Pulver, welches die Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält. Mit den Säuren verbindet es sich nicht. Oxal- und Ameisensäure verwandeln es unter Entwicklung von Kohlensäure in Oxyd; von den stärkeren Mineralsäuren, der Salpeter-, Schwefel-, Kieselfluorwasserstoffsäure, so wie von der Essigsäure wird

Digitized by Google

es in Oxyd und Superoxyd zerlegt, und nur Chlorwasserstoffsäure löst es in der Kälte zu einer gelben Flüssigkeit auf, aus welcher es von Alkalien niedergeschlagen wird. Allein diese Auflösung ist wenig beständig, schon nach wenig Minuten zerfällt sie in Chlorblei und Chlor. In Kali ist es unlöslich. Beim Erhitzen lieferte es in zwei Versuchen 3,416 und 3,521 Procent Sauerstoffgas, während 96,584 und 96,479 Procent Oxyd zurückblieben, woraus hervorgeht, dass es 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff, oder 89,619 Procent von jenem, und 10,381 Procent von letzterm enthält, und in 96,5396 Oxyd und 3,4604 Sauerstoff sich zerlegen muss. *R.*

Bleispath s. Weifsbleierz.

Bleistein s. Bleiarbeit.

Bleisuboxyd. Das metallische Blei verliert an der Luft seinen Glanz, und nimmt eine dunklere, graue Farbe an, und dies geschieht in dem Maafse schneller, als die Temperatur zunimmt; beim Schmelzen insbesondere überzieht es sich mit einer grauen Haut, welche das Suboxyd des Bleis ist, sich aber leicht in Oxyd verwandelt. Schüttelt man ein Bleiamalgam anhaltend mit Luft, so verwandelt sich ein kleiner Theil des Bleis gleichfalls in Suboxyd, welches sich jedoch von dem Amalgam nicht gut trennen lässt (Berzelius). Dulong machte die Beobachtung, dass sich diese Substanz beim Erhitzen von oxalsaurem Bleioxyd bildet, und Boussingault sowohl als Winkelblech haben den Vorgang dabei näher untersucht. Boussingault erhitzte das Salz nur bis zum anfangenden Rothglühen, und liefs den Rückstand langsam bei Luftausschluss erkalten. Er erhielt auf diese Weise das Suboxyd als ein dunkelgraues, fast schwarzes Pulver, welches sich noch unter dem Schmelzpunkte des Bleies in Oxyd verwandelt. Schwefel-, Essig- und Chlorwasserstoffsäure zerlegen es in Bleioxyd und Blei. Bei Luftzutritt verwandelt es sich unter Wasser in kohlensaures Bleioxyd. Quecksilber zieht kein Blei aus. Boussingault fand durch seine Verwandlung in Oxyd beim Glühen, dass es aus 100 Th. Blei und 3,86 Th. Sauerstoff, oder aus 2 At. Blei und 1 At. Sauerstoff besteht. Die procentische Zusammensetzung dieser Verbindung würde demnach 96,28 Procent Blei und 3,72 Procent Sauerstoff seyn.

Winkelblech hingegen fand bei einer Wiederholung dieser Versuche, dass diese Substanz bei der Reduction in Wasserstoffgas 98,48 bis 98,62 Procent Blei und so viel Wasser gab, als 0,97 Procent Sauerstoff entsprechen. Der Verlust zeigte sich aus Kohlensäure bestehend. Deswegen hält sie Winkelblech für ein Gemenge von Blei mit etwas kohlensaurem Bleioxyd. Durch Quecksilber beobachtete er eine langsam erfolgende Amalgamation. (*Boussingault in d. Ann. Chim. Phys. LIV*, 264. — *Poggend. Ann. XXXI*, 622. — *Winkelblech in den Ann. der Pharm. XXI*, 21). *R.*

Bleisulfocyanür. a) Neutrales. $PbCy_2S_2$. Zusammensetzung: Blei 63,87, Schwefelcyan 36,13. Vermischt man die Auflösungen von neutralem essigsaurem Bleioxyd und von Schwefelcyankalium, so bilden sich nach einiger Zeit gelbe glänzende Krystalle, welche sich in kaltem Wasser fast nicht auflösen, durch kochendes aber unter Abscheidung von basischem Salze zersetzt werden. Beim Erhitzen blähen sie sich stark auf, entwickeln Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und hinterlassen ein poröses glänzendes Schwefelblei. Von Salpetersäure werden sie bei gelin-

Digitized by Google

dem Erwärmen plötzlich mit grofser Heftigkeit zersetzt, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd abscheidet.

b) Basisches fällt nieder, wenn Schwefelcyankalium mit basisch essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, oder wenn man nach Zusatz von neutralem noch Ammoniak hinzufügt. Ein weifses, nach dem Trocknen gelbliches Pulver, welches beim Erhitzen kein Sublimat von Schwefel, wohl aber Kohlensäure liefert. Von Salpetersäure wird es gleich dem vorigen zersetzt, aber die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine freie Schwefelsäure, wie es bei jenem der Fall ist. Der Versuch gab 74,958 Procent Blei, während die Verbindung $Pb\ Cy_2\ S_2 + PbO$ erfordert: Blei 75,67, Schwefelcyan 21,40, Sauerstoff 2,93. Beide Verbindungen wurden von Liebig untersucht. Porret beschreibt das Schwefelcyanblei als ein krystallisirendes zerfliefsliches Salz; vielleicht war dies ein saures. *R.*

Bleisuperoxyd. PbO_2. Zusammensetzung: Blei 86,62, Sauerstoff 13,38. Atg. = 1494,50. Es wird durch Behandlung der Mennige mit Salpetersäure erhalten. Man digerirt das Gemenge mit einem hinreichenden Säureüberschusse, gieſst die Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd ab, und wäscht das Superoxyd vollkommen aus. Auch kann man die Mennige mit Chlorwasser übergieſsen, oder sie, mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlorgas aussetzen, das Superoxyd aber, zur Entfernung des Chlorbleies, sorgfältig mit heifsem Wasser auswaschen. Nach Becquerel erhält man es in sechsseitigen Tafeln von schwarzer Farbe krystallisirt, wenn man Bleioxyd oder Mennige eine Zeitlang mit Kalihydrat schmilzt, und die Masse nach langsamem Erkalten in Wasser auflöst. Auch bildet es sich bei der Zersetzung einer Bleiauflösung mittelst einer elektrischen Säule, wobei es sich auf dem positiven Poldraht in schwarzbraunen glänzenden Warzen absetzt. Ferner bildet es sich beim Erhitzen von bromsaurem Bleioxyd. Chevreul beobachtete seine Bildung beim Erhitzen von Bleiglätte in einem Platintiegel, während sich Platinblei erzeugte. Nach Liebig und Wöhler bereitet man es leicht durch Zusammenschmelzen von Bleioxyd und chlorsaurem Kali. Winkelblech kocht die Auflösung eines Bleisalzes mit einer concentrirten Auflösung von unterchlorigsaurem Natron und wäscht den Niederschlag mit Salpetersäure und heifsem Wasser aus.

Das Bleisuperoxyd stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, welches durch Erhitzen in Mennige oder Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Mit feuchten Händen berührt, verbreitet es einen Geruch nach Chlor oder Wasserstoffsuperoxyd. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet es Chlorblei und Chlor; mit salpetriger Säure entsteht salpetersaures Bleioxyd. In reinem schwefligsaurem Gase wird es, nach Vogel, glühend und verwandelt sich in schwefelsaures Bleioxyd, es dient daher zur Trennung der schwefligen Säure von anderen Gasarten. Mit Ammoniak übergossen, bildet es Wasser und salpetersaures Bleioxyd, und mit $\frac{1}{6}$ Schwefel zusammengerieben, entzündet es sich, nach Vauquelin, mit glänzender Flamme, unter Bildung von Schwefelblei; Zusatz von Phosphor oder concentrirter Schwefelsäure bewirkt, nach Grindel, eine heftige Detonation. Auf organische Substanzen wirkt es lebhaft oxydirend; mit krystallisirter Weinsteinsäure zusammengerieben, geräth es, nach Walker ins Glühen, und entwickelt Kohlensäure und Ameisensäure; mit $\frac{1}{6}$ Traubenzucker erfolgt gleichfalls ein lebhaftes Erglühen,

Digitized by Google

eben so bei Anwendung von Mannit oder ⅞ Rohrzucker. Auch Traubensäure, besonders aber Gallussäure, erzeugen das Verbrennungsphänomen; minder heftig wirkt das Superoxyd auf Schleimsäure und Oxalsäure, mit welcher letzteren es Kohlensäure bildet. (Böttger.)

Auch bei Gegenwart von Wasser vermag es organische Verbindungen zu oxydiren. So verwandelt es die Harnsäure in Allantoin und Harnstoff, während sich oxalsaures Bleioxyd und Kohlensäure bilden (Liebig und Wöhler). Mit Traubenzucker und Wasser gekocht, oxydirt es denselben, indem sich ameisensaures und kohlensaures Bleioxyd bilden (Stürenburg).

Nach Suckow wird es durch intensives Sonnenlicht in Mennige verwandelt. Nach den Versuchen von Munck af Rosenschöld ist es der stärkste aller negativen Electromotoren. *R.*

Bleivitriol (Vitriol-Bleierz. — *Plomb sulfaté.* — *Sulphate of Lead*). Es ist neutrales schwefelsaures Bleioxyd. Es kommt in Krystallen des ein- und einaxigen Systems vor, und namentlich in Formen, die sich auf ein Rectangulär-Octaëder zurückführen lassen, dessen Randkanten 101° 15′ und 76° 11′ messen; massig ist es von derbem Gefüge und kleinmuscheligem Bruche. Es hat Diamantglanz; ist farblos oder nur zufällig gelb, blau, grün etc. gefärbt; härter als Gyps und hat ein specif. Gewicht = 6,3. Vor dem Löthrohr ist es leicht schmelzbar und liefert, auf der Kohle, ein Bleikorn. Es findet sich im Ganggebirge, begleitet von anderen Bleierzen: auf dem Harz, in Baden, Schottland, Ungarn, Sibirien etc., und wird auf Blei benutzt. *R.*

Bleiweifs (*Céruse; Blanc de plomb*; *White lead*), eine Tüncher- und Malerfarbe des Handels. Nach seiner Gewinnung im Grofsen unterscheidet man davon vorzüglich zwei Sorten, nämlich das holländische und das französiche (Thénard'sche). Beide sind, ihrem Hauptbestandtheile nach, neutrales kohlensaures Bleioxyd; doch ist in neuester Zeit bewiesen *), dass ersteres eine ziemlich constante Menge eines eigenen Bleioxydhydrats (PbO, H_2O) enthält. Aufser diesem chemischen Unterschiede zeigen beide, für die Anwendung sehr beachtenswerthe, in der Aggregation ihrer Theilchen liegende Abweichungen; das holländische ist nämlich dichter und deckt, mit trockenen Oelen angerieben, den Grund beim Tünchen und Malen besser, als das französische, welches, dem natürlichen und dem durch doppelte Wahlverwandschaft gewonnenen (gefällten) kohlensauren Bleioxyd ähnlich, eine mehr krystallinische Beschaffenheit **) hat, daher, mit Oel abgerieben, immer mehr durchscheinenden und dünnern (minder weifsen und minder deckenden) Anstrich liefert. Dieses letztern Unterschiedes wegen ist ersteres amorphes und letzteres krystallinisches Bleiweifs genannt worden.

Wir wollen hier erst die verschiedenen, im Grofsen zur Ausführung gebrachten Fabrikationsmethoden beider Bleiweifssorten anführen, und dann ihre Qualität näher bezeichnen.

---

*) Mulder in Erdmann's u. Marchand's J. f. p. Ch. Bd. 19. p. 70.
**) Payen im Echo du monde savant Nr. 44.

Digitized by Google

I. Fabrikations-Arten des holländischen (amorphen) Bleiweifses.

Sie stützen sich sämmtlich auf die Thatsache, dass metallisches Blei in Temperaturen von 30° bis 40° R., bei Gegenwart von Sauerstoffgas, Kohlensäuregas und Essigdämpfen, allmählig in kohlensaures Bleioxyd und einer mehr oder weniger beträchtlichen Menge Bleioxydhydrats und essigsauren Bleioxyds umgewandelt wird, und sind, der Hauptsache nach, nur in den Mitteln und Wegen, diesen Bedingungen der Bleiweifsbildung zu entsprechen, von einander abweichend. Man unterscheidet vorzüglich die ältere, eigentlich holländische, und die neuere, vorzüglich in Süddeutschland in Anwendung gebrachte Fabrikationsmethode. Bei der älteren bedient man sich nämlich der bei der Gährung von Pferdemist freiwerdenden Kohlensäure und Wärme, und bei der neuern geheizter Räume, in die man auf die eine oder die andere Art gewonnene Kohlensäure treten lässt, oder sie auch in den Räumen selbst, namentlich durch geistige und faule Gährung erzeugt.

Bereitung des amorphen Bleiweifses bei Anwendung von Pferdemist. Diese Fabricationsmethode (s. vorzüglich *J. G. Gentele in D. p. J. Bd.* 63. *S.* 196) besteht in der Beschickung von gut glasirten irdenen Töpfen (Calcinirtöpfen) mit mehr oder weniger reinem Essig und zusammengerollten Bleiplatten, die dann in einem Verschlag (Looge) mit frischem Pferdemist umgeben werden.

Die Calcinirtöpfe werden aus gutem Töpferthon auf der Töpferscheibe angefertigt. Man giebt ihnen eine gleichmäfsige Gröfse von ohngefähr 9 Zoll Höhe, 6—7 Zoll obere und 4—5 Zoll untere Weite. In einer Entfernung von 5 Zoll vom Boden werden ½ Zoll lange Hervorragungen (Zapfen) angebracht, auf welche die aufgerollten Bleiplatten gelegt werden können. Diese Töpfe müssen sorgfältig glasirt werden, so dass sie von der sauren Flüssigkeit, die sie aufnehmen sollen, nicht leicht angegriffen werden.

Die Bleiplatten werden auf folgende Weise angefertigt. Gutes unlegirtes Blei wird in einem eisernen Kessel bis zum Schmelzen erhitzt, und mittelst eines eisernen Löffels in blechernen oder gusseisernen Rinnen von 4 Zoll Breite, 4 Fufs Länge, zu ¼ bis ⅕ Linie Dicke ausgegossen (so dass eine Platte ohngefähr 4 bis 5 Pfund Gewicht erhält) und nach dem Erstarren sofort herausgenommen, damit mehre Güsse in einer Rinne kurz nach einander ausgeführt werden können. Bei diesem Gieſsen der Bleiplatten muss ein Ueberhitzen des Blei's vermieden werden, indem sich sonst zu viel Bleisuboxyd (Bleiasche, Bleikrätze), das stets sorgfältig entfernt werden muss, bilden würde. Auch würde sonst das Erstarren zu langsam vor sich gehen und die Formen bald zu heifs werden, so dass sie öfter durch kalte ersetzt werden müssten, was unnützen Zeitaufwand veranlassen würde. Diese Platten werden locker zusammengerollt, so dass sich die Flächen nicht berühren.

Die Calcinirtöpfe werden nun bis unter die hervorstehenden Zapfen oder Träger, jedoch mit gährungsfähigen Zusätzen vermischtem, genügend starkem Essig (in einem Topfe ohngefähr 2 Pfund) dergestalt angefüllt, dass die auf die Zapfen zu legende Bleirolle nicht hineinrage. Jeder Topf erhält nur eine Bleirolle. Die so beschickten Töpfe werden nun in die Looge mit Pferdemist wie folgt eingesetzt.

Die Looge ist eine Art von Verschlag, der 12 Fufs lang, 8 Fufs

Digitized by Google

breit und 10 Fufs hoch ist. Die vordere Seite desselben (der Eingang) besteht aus in Falzen laufenden, genügend starken Brettern, die sich nach und nach einschieben und wegnehmen lassen. Die übrigen Seitenwände sind von starken Dielen gebildet, die zwischen Balken geschoben oder an dieselben angenagelt sind. Auf den Boden einer solchen Looge wird eine ½ Fufs dicke Lage von frischem, möglichst eben und fest eingestampftem Pferdemist gebracht, darauf eine Art von Kasten aus 4 Brettern, die 1 Fufs hoch sind, so zusammengestellt, dass die Seiten desselben überall 1½ Fufs von den Wänden der Looge entfernt sind, welcher Zwischenraum dann ebenfalls mit Pferdemist ausgestampft wird. Der so aufgestellte Kasten wird dicht mit beschickten Töpfen besetzt, darauf mit 2 Brettern bedeckt und auf die Fugen derselben ein drittes Brett gelegt, damit die Töpfe gehörig vor dem Einfallen von Mist und Einfliefsen von Feucktigkeit geschützt sind. Auf diesen Kasten kommt jetzt eine fest aufgestampfte, gleichfalls ½ Fufs dicke neue Lage Pferdemist, auf der dann wieder ein mit Töpfen zu besetzender Kasten aufgestellt wird u. s. f., bis der Raum der Looge auf solche Weise ausgefüllt und zu oberst noch eine Lage Mist als Decke vorhanden ist. Dieses Ausfüllen (Einsetzen) einer Looge wird von 2 Arbeitern besorgt, die damit höchstens nur 1 Woche zubringen dürfen, damit kein zu grofser Unterschied für die Zeit des Aufenthaltes der Calcinirtöpfe in dem Mistbette entsteht. Es fasst ein Kasten ohngefähr 8 bis 10 Ctr., und eine Looge somit 40 bis 50 Ctr. Blei. Dass die Looge an einem, gegen Witterungswechsel angebrachtem Platze aufgerichtet werden muss, versteht sich von selbst.

Der zu verwendende Pferdemist muss zwar frisch seyn, doch darf er nicht zu wenig Stroh enthalten und nicht zu trocken seyn, so dass er die Bedingungen enthält, bald in Gährung zu kommen und sich dadurch allmählig zu erwärmen. Bei gut gewähltem oder besonders gemischtem und genügend angefeuchtetem Miste tritt diese Gährung schon nach 3 bis 4 Tagen, jedoch so langsam ein, dass die dadurch erzeugte Wärme 30 bis 40° R. nicht überschreitet. Enthält der Mist zu wenig Stroh (ist er zu hitzig), so steigt die Temperatur schon nach wenigen Tagen auf 60° R., was zu warm ist. Auch bei gut getroffener Mischung kann im Anfange die Temperatur bis zu 50° und 55° steigen, was ebenfalls noch zu hoch ist und durch Begiefsen mit Wasser gemindert werden muss, so, dass die Temperatur überhaupt zwischen 30° und 40° R. sich erhält. Von Zeit zu Zeit muss daher die Temperatur der Looge mittelst eines Thermometers untersucht werden.

Bei gehörig geregelter Temperatur kann nach der fünften oder sechsten Woche zur Entleerung der Looge geschritten werden, was mit der Vorsicht geschehen muss, dass in die Töpfe kein Mist einfallen oder einstäuben kann. Man findet dann, beim guten Verlauf der Calcination, die Rollen mit einer gewöhnlich messerrückendicken Schicht von rohem Bleiweifs (Bleikalk) bekleidet, das locker an dem noch vorhandenen metallischen Blei anhängt, und nur selten kommen, von Essigdämpfen und aus dem gährenden Miste eingedrungener, mit Luft vermischter Kohlensäure, ganz durchfressene Rollen vor. Das rohe Bleiweifs ist meist schön weifs und nur hie und da gelblich oder ganz schwarz von eingedrungenem Schwefelwasserstoff. Die Töpfe selbst enthalten gewöhnlich keine Flüssigkeit mehr, was von dem Fabrikanten gern gesehen wird, indem dann die Rollen sich ohne Verlust von Bleiweifs aus den Töpfen nehmen

Digitized by Google

lassen. Enthalten die Töpfe nämlich noch Flüssigkeit, so kann das Bleiweifs, welches beim Herausnehmen der Rollen, zumal bei nicht eingehaltener Vorsicht, abfällt, nicht als solches zurückgebracht werden.

Sämmtliche Rollen werden auf einem Marmortische oder einer andern, zum Abklopfen bestimmten steinernen Platte, einzeln aufgerollt, wobei die Bleiweifsschicht zum Theil von selbst abfällt, zum Theil vermittelst eines hölzernen Hammers von noch vorhandenem metallischem Blei abgeschlagen werden muss. Die Arbeit muss mit der gröfsten Reinlichkeit und Vorsicht ausgeführt werden, damit die Arbeiter keinen der Gesundheit so nachtheiligen Bleiweifsstaub einathmen, und damit zugleich eine Sonderung des reinen Weifses von den hie und da von Schwefelwasserstoff und eingedrungener Feuchtigkeit schwarz gewordenen Bleiweifsparthien statthaben kann. Die Reste von metallischem Blei werden gewogen und zum Umschmelzen beseitigt; ebenso die ausgehaltenen Sorten des rohen Bleiweifses. Der in Bleiweifs verwandelte Antheil Blei zeigt eine Gewichtszunahme von 25 bis 27 Proc., je nach seiner gröfsern oder geringern Trockenheit.

Gentele theilt über den Gang und die Erfolge einer solchen Loogen-Bewirthschaftung folgende Uebersicht mit:

Uebersicht einer Loogen-Operation.

Arbeiten	Zum Einsatz nöthige Töpfe	Eingesetztes Blei Ctr.	Pf.	Flüssigkeit	Ausbeute Bleiweifs Ctr.	Pf.	Blei Ctr.	Pf.	Temperatur Tag	R.
a) Schmelzen des Blei's 3 Tage, 2 M.	1664	65	84	10 Eimer Essig von der Stärke, dass 2 Loth davon 32 Gran kohlensaures Kali sättigen.	39	34	34	34	1.	8°
									2.	14°
									3.	34°
b) Zum Aufrollen 3 Tage, 2 Mann.									8.	36°
c) Zum Einsetzen 7 Tage, 2 Mann.				1½ Eimer Bierhefe, 2 Eimer Essighefe, 10 Mafs (baierisch) Branntwein von 11° Beck und 40 Pfund Kartoffelstärke.					14.	42°
d) Zum Ausleeren, Abklopfen und Wiegen 8 Tage, 2 M.									25.	44°
									30.	40°
									40.	36°

Beim Schmelzen des Bleies erhält man gewöhnlich 5 Proc. Abgang von Bleiasche, welche entweder reducirt oder zur Bleizucker-Fabrikation verwendet wird. Sollte Bleiweifs beim Ausnehmen der Rollen aus den Töpfen in noch vorhandene Flüssigkeit gefallen seyn, so lässt sich davon höchstens nur bei der Bleizucker-Fabrikation Gebrauch machen.

Digitized by Google

Die Fabrikanten, die Blei im Pferdemist verkalken, wissen, dass neue Töpfe, wahrscheinlich weil sie den Essig nicht hindurchlassen, das Blei vollständiger verkalken, als schon gebrauchte, von denen sich die Glasur abgelöst hat, daher Essig durchlassen und zu früh trocken werden. Alte Töpfe müssen deshalb hierauf untersucht und entweder verworfen oder aufs Neue glasirt oder verpicht werden. Für den letzten Fall tritt dann aber gern der Umstand ein, dass selbst in trockene Töpfe herabgefallenes Bleiweifs an dem Peche hängen bleibt, namentlich, wenn die Töpfe nicht, vor dem Herausnehmen der Rollen, ganz kalt geworden waren. Aus diesem Grunde bringt Gentele gröfsere Töpfe, die mehr Flüssigkeit und so auch mehr Blei aufnehmen können, z. B. von 1 Fufs Höhe, 10 Zoll obere und 8 Zoll untere Weite, in Vorschlag, die dann auch 18 bis 20 Pfund Blei und 9 bis 12 Pfund Essig (Verkalkungsmittel) fassen können. Die Besetzung der Loogen damit muss dann aber in 3 voneinander liegenden, durch Bretter gebildete und durch senkrechte Wände von Mist gebildete Abtheilungen, welche, ohne Querlagen von Mist, die ganze Höhe der Loogen haben, vorgenommen werden.

Bereitung des amorphen Bleiweifses durch geheizte Kammern. Bei diesem Verfahren werden, statt der Calcinirtöpfe, gut verpichte Kasten von Holz angewendet, die in einem heizbaren, gegen Witterungswechsel geschützten Locale, aufgestellt werden. Da die Essigdämpfe für sich allein das metallische Blei nicht in kohlensaures Bleioxyd umwandeln können, wie dieses (s. vorzüglich *Richards in Franklin Journal. Juli* 1839. *p.* 8.) unbestreitbar bewiesen ist, so müssen solche Räume neben Luft auch Kohlensäure oder Kohlensäure liefernde Körper enthalten. Zu dem Ende muss mindestens der zu verwendende Essig mit Beimischungen versehen seyn, die theils durch geistige, theils durch faule Gährung zur Entstehung von Kohlensäure Anlass geben, wiewohl nicht zu läugnen ist, dass auch die durch Risse und Spalten des Locals sich erneuernde Luft Kohlensäure mit sich führt.

Zu dieser, in Süddeutschland vorzüglich üblichen Methode, wird meist Kärnthner Blei von Bleiberg und Villach verwendet, welches ohne alle Legirung ist und in dem Maafse auch ein vorzügliches Product liefert. Man gieſst aus demselben Platten von ¼ bis ⅓ Linie Dicke, 1 Fufs Länge und 8 Zoll Breite. Diese Platten werden in der Mitte zusammengebogen und auf Latten in die mit geeigneten Gerüsten versehenen Calcinir- oder Sauerkasten, 3 Zoll weit von einander abstehend, aufgehängt. Diese letzteren fertigt man aus gutem Holze an, giebt ihnen eine Höhe von ohngefähr 1½ Fufs und richtet die Breite und Länge derselben nach dem heizbaren Locale ein, in welchem sie aufgestellt werden sollen. Sie werden mit Leinöl getränkt und die Fugen gut verpicht. Zum Ablassen der Flüssigkeit und zum Reinigen ist an einer Seite eine Oeffnung angebracht.

Auf den Boden dieser Kasten gieſst man so viel guten Essig, der mit den in der Tabelle angeführten Beimischungen versetzt ist (gewöhnlich ½ Fufs hoch), dass die Enden der Bleiplatten 3 bis 4 Zoll davon abstehen. So beschickte Kasten werden mit Holzdeckeln versehen, die aus mehreren Stücken bestehen und durch Verspriefsung zusammengehalten werden. Ein Kasten von 20 Fufs Länge und 14 Fufs Breite fasst 1150 bis 1400 Platten, die zusammen ein Gewicht von 33 bis 40 Ctr. haben. In einem Locale lassen sich wohl 8 solcher Kasten übereinander aufstellen, so dass 250 bis 300 Ctr. Blei einer gleichzeitigen Verkalkung

Digitized by Google

unterworfen werden können. Um die Kasten herum muss ein für die Arbeiter ausreichender Raum bleiben. Die Erwärmung des Locals geschieht am zweckdienlichsten durch von Aufsen heizbare und um die Kasten herumgeführte Kanäle, die sich in blechernen Röhren endigen.

Nach der Beschickung des Locals müssen Eingangs- und Lüftungs-Oeffnungen vollständig geschlossen werden. An einem gelegenen Orte im Innern des Locals muss jedoch ein Thermometer angebracht seyn, das man von Aufsen durch ein verdeckbares Fenster beobachten kann. Mit der Heizung wird erst nach dem 2ten Tage und so allmählig begonnen, dass erst am 7ten Tage das Thermometer 20° R. zeigt. In der zweiten Woche erhebt man die Temperatur auf 30°, in der dritten auf 35° und in den drei letzten Wochen auf 40° R. Nach der sechsten Woche wird die Heizung eingestellt und einige Tage darauf zur Lüftung des Locals, die wohl 2 Tage lang andauern muss, geschritten, worauf die Kasten geöffnet und geleert werden können. Die Bleiplatten sind gewöhnlich gut verkalkt; die in dem Kasten befindliche Flüssigkeit aber mit einem grauen Schimmel bedeckt. Die Platten werden an ihrem Aufhängehölzchen in Wannen herausgenommen, das Bleiweifs abgeklopft und sonst wie bei der ältern Methode verfahren. In einigen Fabriken bedient man sich kleiner, 3 Fufs langer, 18 Zoll breiter und 15 Zoll hoher Kasten, die mit eisernen Nägeln zusammengefügt, inwendig mit Leisten zum Anhängen der Platten versehen und gut ausgepicht sind. Beschickung und übrige Behandlung ist wie bei den grofsen Kasten; auch fällt das Bleiweifs davon gleich gut aus, nur sind Anlage- und Unterhaltungskosten etc. gröfser.

Bevor wir nun zur weitern Behandlung des rohen Bleiweifses, um es zu Kaufmannsgut umzuwandeln, übergehen, wird es schicklich seyn, den chemischen Hergang dieser Darstellungsweise zu beleuchten. Verständige Fabrikanten haben wohl immer eingesehen, dass die Essigdämpfe allein das metallische Blei nicht in kohlensaures Bleioxyd umändern können; doch scheint erst vorzüglich durch Richards (a. a. O.) dies zur Genüge dargelegt worden zu seyn. Welche Menge Essig würde aber auch nöthig seyn müssen, wenn die Essigsäure desselben Sauerstoff und Kohlensäure, selbst abgesehen von dem sich gleichzeitig mit bildenden essigsaurem Bleioxyd, zur Entstehung von kohlensaurem Bleioxyd liefern sollte? Angenommen, die Essigsäure zerlege sich bei ihrer Einwirkung auf metallisches Blei, ähnlich wie bei der trocknen Destillation der essigsauren Salze, in Kohlensäure und Essiggeist ($C_4H_6O_3 = CO_2 + C_3H_6O$), wie dies in den meisten chemischen Lehr- und Handbüchern (s. *Berzelius Lehrbuch Bd.* IV. *S.* 509) angeführt wird, so würde zu 1 Ctr. Bleiweifs 39 Pfund wasserfreie Essigsäure oder nahe 10 Ctr. Essigs, von der Stärke, dass 2 Loth 32 Gran kohlensaures Kali sättigten, nöthig seyn, während nach der angeführten Methode schon 30 Pfund davon ausreichend sind, und dabei immer noch der Sauerstoff zur Oxydation des Blei's der Luft entnommen werden muss. Es muss somit wohl seine Richtigkeit haben, dass die Essigsäure des Essigs weder Kohlensäure noch Sauerstoff zur Bildung von Bleiweifs aus metallischem Blei liefert, und dass dazu der Sauerstoff aus der Luft und die Kohlensäure, bei den angeführten Verfahrungsarten, aus den gährenden und faulenden Stoffen abstammt. Die Essigdämpfe scheinen bei dem Bleiweifs-Bildungsprocesse, wie dies Thénard schon so lange angeführt hat, nur eine vermittelnde und deshalb beschleunigende Rolle zu spielen, indem sich anfangs basisch-essigsaures

Digitized by Google

Bleioxyd bildet, was sich von dem metallischen Blei abhebt, und dadurch die Berührungspunkte des Blei's mit der Luft erneuert. Das basisch-essigsaure Bleioxyd wird dann von der Kohlensäure in kohlensaures und essigsaures Bleioxyd zerlegt, welches letztere die neugebildete Oxydschicht aufnimmt und sich dadurch wieder in basisch-essigsaures Bleioxyd umändert u. s. w. Die Hydrat-Bildung hat dann wohl ihren Grund in dem Mangel an Kohlensäure. Wasser, Luft und Kohlensäure sind ja schon für sich allein ausreichend, metallisches Blei in kohlensaures Bleioxyd umzuwandeln, wenn zugleich Bewegung statt findet, wodurch die gebildete Bleioxydschicht abgerieben und die metallische Oberfläche erneuert wird (s. *Prechtel's Encyclopädie*, *Bd.* 2. *S.* 464); und bedeckt sich nicht eine Bleiplatte, die zum Bedecken einer, der geistigen Gährung unterliegenden Flüssigkeit gebraucht wird, in ganz kurzer Zeit mit einer schön weifsen Schicht von kohlensaurem Bleioxyd (s. *Runge's technische Chemie*, *2teAbth. S.* 521)? Ob bei diesen Entstehungsarten von kohlensaurem Bleioxyd stets eine Mitbildung von Bleioxydhydrat statt hat, ist nicht bewiesen. Wie oben dargelegt, kann die Kohlensäure bei der holländischen Methode nur aus den Zusätzen des Essigs und aus dem gährenden Miste abstammen, so dass ihre Entstehung stets durch Luftzutritt (Luftabsorption) bedingt ist, warum sollte dabei nicht auch Luft an das Blei kommen, um dieses in Oxyd umzuwandeln? Dass Zutritt von Luft in die Loogen, ein zu wenig geschlossenes Aufbauen der Kasten in denselben, der Bleiweifsbildung nachtheilig sey (s. Berzelius a. a. O.), hat wohl nur darin seinen Grund, dass die Wärme des Mistes dadurch zu sehr gemindert, oder dem Schwefelwasserstoff ein zu freier Zugang gewährt wird, der dann eine Schwärzung des Bleies und Oxyds und dadurch eine wahre Hemmung der Bleiweifsbildung, wie Zerstörung der bereits gebildeten bedingt. Interessant ist es überhaupt, wie das, bei der Mistgährung so häufig auftretende Schwefelwasserstoffgas minder nachtheilig auf die Bleiweifsbildung wirkt, als man vermuthen sollte, und scheint daran blofs der Luft- und Feuchtigkeitsgehalt des Mistes die Ursache zu seyn, wodurch der Schwefelwasserstoff, wie allgemein bekannt, zersetzt wird. Ist den Luftarten, welche aus dem gährenden Miste den beschickten Kästen zuströmen, somit kein so unmittelbarer Zugang zu den Bleiplatten gewährt, so wird damit die Zeit gewonnen, die zur Reinigung derselben von Schwefelwasserstoff nöthig ist etc. Bei der Methode, das Bleiweifs in geheizten Räumen zu erzeugen, ist man durchaus genöthigt, einen mit gährenden und zuletzt faulenden Stoffen versetzten Essig anzuwenden, so dass aus den Beimischungen auf gedoppelte Weise Kohlensäure entstehen könne; auch dürfte, wie schon oben angeführt, von Aufsen durch die für die Länge der Zeit sich gewiss öfter erneuernde Luft des Locals, Kohlensäure zugeführt werden u. s. w.

Nach dem richtigen Erkennen des Hergangs bei der Fabrikation des amorphen Bleiweifses, wird man bald einsehen, dass noch manches darin zu verbessern ist. Unstreitig verdient die Verkalkung des Bleies in geheizten Räumen den Vorzug, nur wäre einfacher Essig dabei anzuwenden, und müsste den Räumen die Kohlensäure von Aufsen durchs Verbrennen von Koaks, ausgeglühten Holzkohlen, oder durch der Weingährung unterliegende Flüssigkeiten zugeführt werden. Auf die angeführte Theorie stützt sich auch die von Richards (a. a. O.) in Philadelphia angegebene Methode der Bleiweifsfabrikation, indem derselbe in einem erwärmten Locale, in dessen Mitte sich ein Trog mit gutem Essig befin-

Digitized by Google

det, Bleiplatten aufstellt und Luft- und Kohlensäure nach und nach zuleitet etc., und gesteht Richards geradezu, dass sein Verfahren ohne Mitwirkung der Luft nicht gelingt. Ob nun der von Richards eingeschlagene Weg in allen seinen Eigenthümlichkeiten practisch ist und ein Product liefert, welches dem holländischen Bleiweifs völlig gleich ist, müssen weitere Erfahrungen und Untersuchungen lehren (*s. D. p. J. Bd.* 67. *S.* 288). Hier und da haben sich auch schon früher im Badischen und Würtembergischen Fabriken aufgethan, die das amorphe Bleiweifs nach einem neuen Principe, welches der wahren Theorie der Bleiweifsbildung zu entsprechen scheint (geheizte Räume, die Bleiplatten und Essig enthalten, und denen Kohlensäure und Luft zugeführt wird), darstellen, nur halten die Fabrikinhaber ihre Verbesserungen und die damit verbundenen Erfolge geheim.

Wir kommen jetzt zur weitern Behandlung des rohen Bleiweifses. Dasselbe besteht stets aus bleioxydhydrathaltigem kohlensaurem und essigsaurem Bleioxyd, welches letztere zuweilen 10 Proc. davon beträgt. Stellenweise ist es mit metallischem Blei und, namentlich das der Pferdemist-Loogen, mit Schwefelblei verunreinigt. Jede Sorte wird für sich unter Rollsteinen in einem Kasten zerdrückt und durchgesiebt, um das metallische Blei möglichst davon zu sondern. Das durchgesiebte Pulver wird nun, um es von essigsaurem Bleioxyd zu befreien, in reines Wasser eingerührt und einer Art Schlämmoperation, unter öfter erneuertem Wasser, unterworfen. Die ersten Waschwasser werden gewöhnlich auf Bleizucker oder zur Darstellung von chromsaurem Bleioxyd benutzt; immer sollte man sie durch schwefelsaure Salze oder durch Kalkmilch zersetzen, um den gröfsern Theil des Bleioxyds als schwefelsaures Bleioxyd oder Bleioxydhydrat zu fällen, die theils zum Versetzen des reinen kohlensauren Bleioxyds, oder zu anderen Zwecken leicht eine Benutzung finden dürften. Nicht zu benutzende Waschwasser müssen, als stets bleihaltig, und für Menschen und Thiere deshalb nachtheilig, in Senkgruben abgelassen werden. Das so ausgewaschene Bleioxyd wird jetzt, auf sogenannten nassen Mühlen, so lange unter einem fest aufliegenden Läufer durchgemahlen, bis es einen dicklichen, zarten Brei darstellt, der aufs Neue mit vielem reinen Wasser dergestalt ausgesüfst wird, dass zuletzt ein von Luftblasen durchaus freier, dichter Bodensatz gewonnen wird. Dieser erhält dann in manchen Fabriken einen geringen Zusatz eines Bindemittels, in einer Lösung von arabischem oder, durchs Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnenem, Stärkegummi bestehend, jedoch mit der Vorsicht, dass die Masse dadurch nicht blasig wird, wodurch das Bleiweifs beim Austrocknen sonst nicht gehörig dicht erscheinen würde, worauf es in übliche, unglasirte irdene Formen gefüllt wird, in welchen es, an einem, gegen Staub, schwärzende Luftarten und Frost geschützten Orte, und unter öfterm Rütteln so weit lufttrocken gemacht wird, dass es sich aus den Formen leicht herausnehmen, und darnach weiter, bei einer Temperatur von 20° R., vollständig austrocknen lässt. Gut gemahlenes und scharf ausgetrocknetes Bleiweifs hat dann eine ziemliche Härte, ist fast derb im Gefüge und hat einen fast muschlichen Bruch.

In manchen Fabriken gebraucht man einen Zusatz von 8 bis 10 Proc. in Wasser gelösten Bleizuckers (neutrales essigsaures Bleioxyd) als Verhärtungs- oder Bindemittel. Das Auswaschen kann jedoch, trotz dieses erneuerten Zusatzes von essigsaurem Bleioxyd, nicht erspart werden,

Digitized by Google

denn es hat vorzüglich zum Zweck, das feingemahlene Bleiweifs als einen von Luftblasen freien und dichten Bodensatz zu erhalten.

Gewöhnlich werden nur die besten Sorten des rohen Bleiweifses auf die angeführte Weise in erhärtetes Bleiweifs verwandelt und dann unter dem Namen Kremser-Weifs in den Handel gebracht. In manchen Fabriken wird auch dasjenige Bleiweifs, welches von Bleirollen oder Bleiplatten abstammt, die durch und durch verkalkt wurden und dabei schön weifs sind, als eine besonders vorzügliche Sorte ausgehalten und, gewöhnlich unausgewaschen, unter dem Namen Schieferweifs oder Silberweifs in den Handel gebracht. Die anderen, minder schönen Sorten werden, nach dem Auswaschen, mit ganz weifsem (Eisenoxyd-freiem) feingemahlenem Schwerspath versetzt und hiernach, zuweilen mit Bindemittel versehen, zu Broden geformt. Hierher gehört das Venetianische Bleiweifs, welches oft gleiche Gewichtstheile, und das gewöhnliche (ordinaire) Holländische, welches die zwei- bis dreifache Gewichtsmenge Schwerspath enthält. Da in vielen Fabriken das schwefelsaure Bleioxyd als wenig geschätztes Nebenproduct abfällt, so liefse sich dasselbe, statt des Schwerspaths, sehr gut als Versatzmittel für die ordinairen Sorten Bleiweifs verwenden. Das schwefelsaure Bleioxyd zu diesem Zwecke besonders aus feingemahlener Bleiglätte, etwas Essig und der entsprechenden Menge englischer Schwefelsäure in einem Bleikasten darzustellen, wie vorgeschlagen worden ist, möchte wohl nicht ökonomisch seyn, da das schwefelsaure Bleioxyd nur das geringere Volumen vor dem Schwerspath voraus hat, an und für sich aber eben so wenig wie der Schwerspath zum Anstrich tauglich ist. Andere Versatzmittel, als Kreide, Kalkspath, Gyps u. s. w., werden von verständigen Fabrikanten nie verwendet.

II. Fabrikation des französischen (krystallinischen) Bleiweifses.

Die zur Gewinnung dieses kohlensauren Bleioxyds im Grofsen zur Ausführung gebrachten Verfahrungsweisen stützen sich auf die Thatsache, dass eine Auflösung oder selbst nur feuchtes basisch-essigsaures Bleioxyd durch zuströmendes Kohlensäure-Gas in neutrales kohlensaures Bleioxyd, und neutrales essigsaures Bleioxyd und freie Essigsäure zerlegt wird *). Die hierbei vorkommenden Operationen bestehen: 1) in der Darstellung des Bleioxyds, 2) in der Umwandlung desselben in basisch-essigsaures Bleioxyd, 3) in der Gewinnung und Zuführung der Kohlensäure und endlich 4) in der Behandlung des gewonnenen kohlensauren Bleioxyds, um es dem Handel überliefern zu können.

Gewinnung des Bleioxyds. Jede im Handel vorkommende Bleiglätte (Bleioxyd) lässt sich zur Darstellung dieser Sorte Bleiweifs verwenden, nur muss sie zuvor schwach geglüht werden, um das kohlensaure Bleioxyd, welches sie zu mehreren Proc. stets enthält, zu zersetzen, indem dasselbe von schwacher Essigsäure, namentlich bei Gegenwart von Bleioxyd, nicht angegriffen wird. Da, wo metallisches Blei billiger ist als käufliche Glätte, ist das der letzteren vorzuziehen und kann nach

*) Diese Thatsache wurde zuerst von Thénard (s. dessen Traité de Chémie, 6me édition. T. 3me, p. 158.) zur Fabrikation von Bleiweifs berücksichtigt, worauf Roard in Frankreich die erste Fabrik darnach ausführte.

Digitized by Google

folgendem Verfahren leicht in Oxyd umgewandelt werden (s. *Gentele in D. p. J. Bd.* 63. *S.* 214). In einem gewöhnlichen Reverberir- oder Flammofen, dessen Heerd aus einer eisernen Platte oder festgemauerten eisernen Schale besteht, und mit niedrigem Gewölbe, starken Seitenwänden, die auf einem Gewölbe ruhen, und gut zu regulirendem Rauchfange versehen ist, bringt man, nachdem er die Rothglühhitze erreicht hat, einen Block metallischen Bleies von einigen Centnern. Dasselbe kömmt bald in Fluss, wornach sofort Oxydation eintritt, die man durch vorsichtiges, Verstäubung vermeidendes Umrühren befördern muss. Zunächst verwandelt sich hierdurch das Blei in Bleiasche, die man durch fortgesetztes Erhitzen, bei stetem Luftzutritt, vollständig in Bleiglätte zu verwandeln sucht. Ist dies geschehen, so trägt man durch eine Seitenöffnung (durch die Eintragethür) einen zweiten Bleiblock ein, den man gleich mit Glätte bedeckt und, bei fortgesetztem Erhitzen, bald wieder aufrührt, bis auch diese Portion Blei in Glätte verwandelt ist. (Die Hitze darf also nicht bis zum Schmelzen des Bleioxyds steigen.) Hiernach zieht man ohngefähr die Hälfte Glätte aus, erhitzt weiter, trägt einen dritten Block ein, mit dem man wie beim zweiten verfährt u. s. w. Auf diese Weise lassen sich in 12 Stunden 8 — 10 Centner Blei in Oxyd verwandeln.

Die gewonnene Glätte wird nass gemahlen, getrocknet und zu feinem Staub gesiebt. 100 Pfund Blei geben ohngefähr 102 Pfund Bleioxyd.

Bereitung des basisch-essigsauren Bleioxyds. Dieses geschieht am zweckmäfsigsten in kupfernen Kesseln mit flachem und aufsitzendem Boden, so, dass nur die Seitenwände beim Erwärmen vom Feuer bestrichen werden. In so eingemauerten Kesseln wird destillirter Essig oder eine, seinem Gehalte an Essigsäure entsprechende Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd (Bleizucker), mit einem Ueberschusse von Glätte und unter beständigem Rühren, 1½ bis 2 Stunden lang erwärmt (auf 100 Pfd. 3procentigen destillirten Essigs nimmt man wenigstens 20 Pfd. Glätte; einem gleichen Essig entspricht dann eine Auflösung von 12 Pfd. Bleizucker in 100 Pfd. Wasser, welche mit 14½ Pfund Glätte digerirt wird). Nach einiger Ruhe zieht man die helle Flüssigkeit ab, bringt neue Portionen Essigs und Glätte etc. in den Kessel, rührt, unter Erwärmen, um, u. s. w. Die käufliche Glätte enthält oft Kupferoxyd, das man entfernen kann, wenn man bei der Digestion mit Essig oder Bleizuckerauflösung ein Stück metallischen Bleies zusetzt, welches das Kupfer niederschlägt.

Gewinnung der Kohlensäure. Die Kohlensäure lässt sich am reinsten und auch wohl am wohlfeilsten aus gährender Branntweinmaische gewinnen. Bei der Bereitung von einer Ohm Branntwein (= 300 Pfd. oder 160 Liter) fallen ohngefähr 150 Pfd. Kohlensäure ab, womit sich nahe 9 Centner Bleiweifs darstellen lassen. Mit einer Fabrik, die jährlich 3000 Ctr. Bleiweifs zu produciren hat, ist also eine Branntweinbrennerei, die jährlich 350 Ohm Branntwein darstellt, in Verbindung zu setzen, d. h. eine Brennerei, die täglich 1 Ohm Branntwein liefert, wie man deren in fast jeder Oekonomie findet. Die Gährung muss natürlich in verschlossenen Bottichen ausgeführt und die Kohlensäure an den Ort ihrer Bestimmung, anfangs durch kupferne, dann aber auch durch Bleiröhren fortgeleitet werden. Zu diesem Ende kittet man einen kupfernen Ring auf die Gährbottiche auf, die eine 4 Zoll hohe und 1 Zoll weite Rinne von Kupfer trägt. In diese Rinne gieſst

Digitized by Google

man Wasser, und setzt einen flachen oder gewölbten kupfernen, in die Rinne gut einpassenden Deckel auf. In dem letztern ist dann ein 5 Zoll langes, genügend weites Ausgangsrohr angebracht, welches ebenfalls zum Verschluss mit Wasser, mit einer Hülse oder Rinne, die etwa 1 Zoll weit ist, versehen ist. Auf diese Weise lässt sich dann leicht ein Rohr über das Ausgangsrohr des Deckels aufschieben, was durch Wasser geschlossen (lutirt) und auf ganz gleiche Weise mit einem Hauptrohre, welches die Kohlensäure aus mehren so vorgerichteten Gährbottichen aufnehmen soll, verbunden werden kann. Ein solches luftdichtes Verbinden der Deckel mit den Röhren der Gährbottiche durch Wasser, hat das Bequeme, dass man Deckel und Röhre leicht wegnehmen und zu jeder Zeit nachsehen kann, ob auch die Gährung gut im Gange ist, so wie sich dadurch dann auch leicht ein Aufrühren der Maische wiederholen lässt u. s. w. Dieses letztere scheint deshalb nöthig zu seyn, weil die Erfahrung lehrte, dass die Gährung bei mangelndem Luftzutritt leicht umschlägt und dem gährenden Materiale von Zeit zu Zeit wiederholte Beimischung von atmosphärischer Luft, wahrscheinlich zur Kräftigung der Hefe, nöthig zu seyn scheint.

Ein anderer Weg, Kohlensäure zu gewinnen, ist der, Koaks oder ausgeglühete Holzkohlen so in einem kleinen eisernen Ofen zu verbrennen, dass die davon aufsteigenden Gasarten, die höchstens nur zu $^1/_5$ in Kohlensäuregas bestehen, durch ein mit dem Rauchfange oder dem Ausgangsrohre des Ofens luftdicht verbundenes Pumpwerk aufgesogen und durch Wasser getrieben werden, wobei sie die mit aufsteigenden Aschen- und Kohlen-Theilchen an das Wasser absetzen. Aus dem Wasser treten dann diese Gasarten (Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Kohlensäure) in ein mit dem Apparat in Verbindung stehendes Rohr, in welchem die Lösung des basisch-essigsauren Bleies sich befindet. Im glücklichsten Falle liefern 7 Pfd. Kohle auf diese Weise erst so viel Kohlensäure, wie zu $1^1/_3$ Ctr. Bleiweifs nöthig; berechnet man hierzu die zur Treibung der Pumpwerke von ohngefähr 50,000 Liter erwärmter Luft nöthige Kraft, so ist einzusehen, dass auf diesem Wege gewonnene Kohlensäure höher zu stehen kömmt, als die aus gährender Maische, selbst wenn der Branntwein nur zur Hälfte seines Werthes angeschlagen wird. Aehnliches gilt von der Benutzung der Kohlensäure, die in manchen Gegenden (wie z. B. in der Eifel) aus der Erde dringt oder bei Mineralwasserquellen frei wird. Wohl noch theurer kömmt ferner die Kohlensäure zu stehen, die aus Kalkstein durch Salz- und Schwefelsäure frei gemacht werden kann u. s. w.

Die auf die eine oder die andere Art gewonnene Kohlensäure wird nun in einen Kasten geleitet, in welchem sich der Bleiessig (die Lösung des basisch-essigsauren Bleioxyds) befindet, und der etwa zur Hälfte damit angefüllt ist. Hier muss die Säure in so vielfache Berührung mit der Flüssigkeit, wie nur möglich, kommen, was am besten durch eine hydraulische (Archimed'sche) Schnecke von Holz geschieht, welche langsam um ihre Axe bewegt wird. Die sich drehende Schnecke fasst die überstehende Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Luft, kurz darauf Flüssigkeit und beim zweiten Umgange wieder Kohlensäure u. s. w., so, dass beim Hinaufsteigen der Flüssigkeit in der Schnecke vielfache Berührung mit dem Bleiessig statt haben muss, welche dadurch noch vermehrt wird, dass letztere am andern Ende der Schnecke ausfliefst und so durch die kohlensäurehaltige Luft stürzt, wobei auf gedoppelte Weise Ab-

Digitized by Google

sorption der Säure statt finden muss. Die Flüssigkeit wird bald durch sich fällendes kohlensaures Bleioxyd trübe und weifs; man setzt die Bewegung so lange fort, bis sie Lackmuspapier stark röthet, worauf man den Kasten ausleert, mit neuem Bleiessig füllt etc. Das Bewegen der Schnecke muss natürlich durch eine Kurbel aufserhalb des Kastens vor sich gehen, und muss daher das eine Axenende der Schnecke in einer Art Stopfbüchse laufen. Ist die Kohlensäure mit anderen Luftarten gemischt, was stets der Fall ist, wenn sie nicht blofs von gährenden Flüssigkeiten abstammt, so muss der sonst luftdicht verschlossene Kasten mit einem durch etwas Wasser gesperrten, ins Freie tretenden Ausgangsrohre versehen seyn, damit den nicht absorbirten Luftarten ein Ausweg bleibt.

Aus der abgelassenen, durch das erzeugte oder gefällte kohlensaure Bleioxyd stark getrübten Flüssigkeit lässt man den Niederschlag durch Ruhe sich absetzen, zieht die klare Flüssigkeit ab, die jetzt als saure Bleizuckerlösung anzusehen ist, und verwandelt sie aufs Neue durch Digestion mit Glätte in Bleiessig u. s. w. Das abgelagerte Bleiweifs muss mit reinem Wasser wiederholt ausgewaschen werden. Die ersten Waschwasser benutzt man als Zusatz zu der Bleizuckerlösung, um sowohl das bei der Digestion verdunstende Wasser zu ersetzen, wie auch Verlust an Bleisalzlösung zu vermeiden, so dass nur ein geringer Ersatz von Bleizucker oder destillirtem Essig bei jeder neuen Operation nöthig wird.

Das ausgewaschene, gut gelagerte (von Luftblasen freie) Bleiweifs wird wie das gemahlene Bleiweifs der holländischen Methode behandelt und benutzt und ebenso mit Schwerspath zu den geringen Sorten des Handels versetzt. Es ist sehr schön weifs und zart, erhärtet aber nie so fest, wie das amorphe. Ist hieran die krystallinische Beschaffenheit seiner Theilchen allein Schuld, oder vielleicht nur der Umstand, dass es sich viel langsamer ablagert als das holländische, deshalb mit mehr Feuchtigkeit beladen in die Formen kömmt und so voluminöser austrocknet? Wie dem auch sey, so steht das fest: dass ein Anstrich mit diesem gefällten Bleiweifs durchscheinender und dünner ist, als ein solcher mit holländischem Bleiweifs, so dass ein, auch zwei Anstriche mehr mit ersterm gemacht werden müssen, um einen Grund so vollständig zu decken, wie dies, bei gleichen Umständen, mit dem letztern der Fall ist. Vielleicht ist dieser Uebelstand sowohl in der krystallinischen Beschaffenheit der Theilchen, wie auch in der voluminösern Ablagerung des gefällten Bleiweifses begründet. Ersteres wird nämlich veranlassen, dass der Anstrich durchscheinend und graulich ist, und das gröfsere Volumen, dass mehr Oel als bei geringerm Volumen absorbirt wird, wodurch der Anstrich nothwendig dünner oder weniger deckend werden muss. Da nun der Schwerspath gleichfalls krystallinisch ist und auch ein geringeres specifisches Gewicht, als das kohlensaure Bleioxyd hat, so müssen die mit Schwerspath versetzten Sorten in dem Verhältniss weniger deckend werden, je mehr Schwerspath sie enthalten.

Bei dem Malen und Tünchen ist nun gewöhnlich die Arbeit die Hauptsache, so dass ein oder zwei Anstriche mehr den Consumenten mehr geniren, als ein etwas höherer Preis, und ist darin der Grund zu suchen, weshalb das gefällte Bleiweifs bei uns keinen Eingang finden will, obgleich dessen Fabrikation weit bequemer, wohlfeiler, der Gesundheit der Arbeiter nicht so nachtheilig und auch mit minder grofsen

Digitized by Google

Capital-Anlagen verbunden ist. Denn 2 Ohm Essig (640 Pfd.) nehmen nahe an 1⅕ Ctr. Bleioxyd auf, wovon nahe 1 Ctr. Bleiweifs durch Kohlensäure ausgefällt wird. Die davon abgelassene Flüssigkeit lässt sich aufs Neue mit ungefähr 90 Pfund Glätte beladen, wovon ebenfalls ungefähr 100 Pfd. Bleiweifs abfallen u. s. w., so dass bei einem nur geringen Verluste an Essig oder Bleizuckerlösung, und also bei einer nur geringen Ergänzung dieses Verlustes, die Glätte unausgesetzt mit einer Vermehrung von 18 Proc. in Bleiweifs umgewandelt werden kann.

Diese grofsen Vortheile machen es wünschenswerth, dass sich das Thénard'sche Princip weiter bewähren und dass man durch dasselbe ein Bleiweifs erzielen möchte, welches dem der ältern Methode für die Anwendung nichts nachgiebt. Wir lassen deshalb hier noch einige Abänderungen in dem Verfahren folgen, die wenigstens dazu dienen können, den verständigen Fabrikanten den Weg zu zeigen, auf dem es ihnen gelingen dürfte, das dem aus verdünnten Lösungen gefällten Bleiweifse zustehende geringe Deckvermögen zu verbessern.

Es ist nämlich nicht unumgänglich nöthig, einen wirklichen klaren Bleiessig (die Auflösung des basisch-essigsauren Bleioxyds) besonders darzustellen, um denselben mittelst Kohlensäure auszufällen, sondern es genügt vollkommen, eine feingemahlene Glätte, sobald diese nur rein genug ist — was jedoch bei der käuflichen Glätte nie der Fall ist, und muss daher hierzu das Bleioxyd, nach der oben angeführten Methode, aus unlegirtem Blei besonders dargestellt werden — mit so viel destillirtem Essig oder Bleizuckerlösung, damit das Ganze einen dickflüssigen Brei abgebe, in ein Fass zu bringen, und diesen Brei, unter Zuleitung von Kohlensäure, durch ein Schaufelwerk langsam aufzurühren. Die Absorption der Kohlensäure geht ziemlich rasch von Statten und wird nach kurzer Zeit sämmtliches Bleioxyd in kohlensaures und eine dem Essigsäuregehalte des Essigs entsprechende Menge neutralen essigsauren Bleioxyds verwandelt. Die Operation ist vollendet, so wie der Brei die gehörige Weifse hat und Lackmuspapier stark röthet. Das gewonnene Bleiweifs wird wiederholt und mit vielem Wasser ausgewaschen, die ersten Waschwasser mit etwas Bleizuckerzusatz aufs Neue mit der entsprechenden Menge Glätte in das Fass gebracht, Kohlensäure, unter Drehung des Schaufelwerks, zugeleitet u. s. w.

Noch vortheilhafter scheint ein von Benson (*D. p. J. Bd.* 74. *p.* 223) angegebenes Verfahren zu seyn, nach welchem der höchst feingemahlenen Glätte nur $^1/_{5000}$ Essigsäure zugemischt wird, so, dass sie dadurch nur oben feucht wird, worauf sie in ein Fass gebracht wird, welches, unter steter Zuleitung von Kohlensäure, sich langsam um seine hohle Axe bewegt. Die Kohlensäure wird ziemlich rasch absorbirt, indem sich eine, dem Essigsäure-Quantum entsprechende Menge basisch-essigsaures Bleioxyd bildet, welches von der Kohlensäure sofort in kohlensaures Bleioxyd und neutrales essigsaures Bleioxyd zerlegt wird, welches letztere wieder Bleioxyd aufnimmt u. s. w., bis endlich alles Bleioxyd in Bleiweifs umgewandelt ist. Dieses Verfahren entspricht der oben gegebenen Theorie über die Bildung des amorphen Bleiweifses (nach der holländischen Methode) durchaus, und soll, nach der Versicherung des Verfassers, das dabei nach gehörigem Auswaschen erhaltene Bleiweifs dem holländischen in nichts nachstehen. Ist es begründet, dass das holländische Bleiweifs, indem es sich gleichsam auf trocknem Wege bildet, nur in der ihm mangelndem Krystallinität von dem gefällten Blei-

Digitized by Google

weifs verschieden ist, dass nämlich der Gehalt des ersten an Bleioxydhydrat mehr zufällig (von mangelnder Kohlensäure herrührend) und deshalb ohne Einfluss bei der Anwendung ist, so möchte allerdings durch das Benson'sche Verfahren ein ihm sehr ähnliches Produkt auf directerem und zuverlässigerem Wege erzielt werden können.

Auf ein ähnliches Verfahren liefs sich auch Mangham (s. *Repertory of Patent-Invention.* März 1838, p. 166) ein Patent ertheilen. Statt der Essigsäure als Zusatz zur Vermittlung der Absorption der Kohlensäure wendet derselbe eine Kochsalzlösung an und erzeugt die Kohlensäure aus brennenden Kohlen, durch die er Luft pumpt. Die von den Kohlen aufsteigenden Gasarten treten, ehe sie zu dem langsam bewegten Gemenge aus Bleioxyd und Kochsalzlösung gelangen, durch eine Art von Woulfischen Apparat, um an das Wasser desselben die mit fortgerissenen Staub- und Aschentheilchen abzusetzen u. s. w. Die Bleiweifsbildung findet hierbei dadurch statt, dass sich Chlorblei und Aetznatron erzeugen, welches letztere die Kohlensäure aufnimmt, so dass kohlensaures Natron entsteht, welches jetzt das Chlorblei zerlegt, indem kohlensaures Bleioxyd und aufs Neue Chlornatrium gebildet werden u. s. w., bis auf diese Weise sämmtliches Bleioxyd in kohlensaures Bleioxyd umgewandelt ist.

Bleiweifs aus granulirtem Blei darzustellen, das, mit Potaschenlösung oder auch blofs mit reinem Wasser (Regenwasser) angefeuchtet, unter Zuleitung von Luft in einem um seine Axe beweglichen Fasse in Bewegung gehalten wird, wobei sich das Blei auf Kosten des Sauerstoffs und des Kohlensäuregehalts der Luft in kohlensaures Bleioxyd nach und nach umwandeln würde, möchte, der bewegenden Kraft, die dazu nöthig, wie wegen des zu langsam vorschreitenden Processes, sich nicht praktisch machen. (S. *Prechtl's Encyclopädie, Bd. II, S.* 464.)

Auf ähnliche Weise würde auch nach dem Benson'schen Principe Bleiweifs entstehen, wenn granulirtes Blei, welches durch stärkere Essigsäure feucht gehalten und unter Bewegung und bei angemessenen Temperaturen, dem Zutritte von Luft und Kohlensäure ausgesetzt würde. Auf diesem Wege gewonnenes Bleiweifs müsste dem holländischen wohl in keiner Hinsicht nachstehen.

Das Bleiweifs wird hauptsächlich zum Malen und Tünchen, mit trocknenden Oelen, vorzüglich Leinölfirniss, angerieben, in grofsen Quantitäten verbraucht. Es ist leicht einzusehen, dass eine solche Oelfarbe um so leichter trocknet und einen um so dichtern (deckendern) Anstrich, wie schon oben bemerkt, liefert, je weniger Oel eine gegebene Menge Bleiweifs beim Anreiben absorbirt. Bleiweifs ist also um so besser zu diesem Zwecke, je dichter es ist, worin wohl hauptsächlich der Unterschied zwischen dem holländischen und dem französischen (gefällten) Bleiweifs liegen mag. Da indessen eine Bleiweifsölfarbe besser trocknet als z. B. Schwerspath- oder Kreide-Oelfarbe, so geht wohl daraus hervor, dass das Bleiweifs das Trocknen sehr befördert, sey es nun, indem es die im Oele noch vorhandenen Schleimtheile besser bindet, oder, indem es einen Theil des Oels unter Mitwirkung noch vorhandener Feuchtigkeit, in Fettsäure und Oelsüfs zerlegt. Dieser chemische Einfluss des Bleiweifses beim Trocknen der Oelfarben dürfte nun leicht nach dem chemischen Unterschiede des Bleiweifses selbst verschieden seyn, indessen scheint hierin kein Unterschied in den 2 Hauptsorten desselben zu bestehen, und klagen die Techniker stets nur über ge-

Digitized by Google

ringeres Deckvermögen (Graubleiben der ersten Anstriche) beim französischen Bleiweifs und nie über langsameres Trocknen.

Der 3 bis 4 mal wiederholte Anstrich mit Bleiweifsölfarbe ist anfänglich völlig weifs (Schwerspath, Kreide, Gyps u. s. w. geben, ihrer Krystallinität wegen, einen grauen Anstrich, welche Eigenschaft das französische Bleiweifs wenigstens für die ersten Anstriche theilt), wenn das Austrocknen bei Licht- und Luftzutritt stattfand; im Dunkeln ändert sich derselbe jedoch zu einem mehr oder weniger auffallenden Rauchgelb um, welche Farbe, wenn der Anstrich aufs Neue dem Lichte ausgesetzt wird, allmählig wieder schwindet u. s. w. Diese Veränderlichkeit der Farbe der Bleiweifsölfarbe ist beim holländischen Bleiweifs viel auffallender, als beim französischen. Der Grund hiervon scheint der zu seyn, dass immer etwas Oel des Anstrichs beim Austrocknen auf die Oberfläche tritt, und davon um so mehr, je dicker oder deckender der Anstrich ist. Wirkt nun Licht auf den Anstrich ein, so bleicht sich diese Oelschicht; im andern Falle aber tritt die gelbe Farbe desselben hervor. Das französische Bleiweifs liefert nun einen dünnern Anstrich; es wird daher bei diesem das Hervortreten des Oels wieder bemerkbar seyn und derselbe also weniger veränderlich sich verhalten. Mulder (s. *Erdm. u. March. J. f. p. Chemie, Bd.* 19, *S.* 77) behauptet sogar, dass Bleiweifsanstrich um so unveränderlicher sey, je mehr Kohlensäure das Bleiweifs desselben enthalte, dass also erwähnte Veränderlichkeit auf Rechnung des Bleioxydhydrat-Gehalts des holländischen Bleiweifses zu folgern sey, was jedoch unwahrscheinlich ist, da der Anstrich bei erneuertem Zutritt von Licht meist seine frühere Weifse wieder erhält.

Nach den Analysen von Mulder (a. a. O.) sind die im Handel vorkommenden reinen Sorten des holländischen Bleiweifses, wozu auch das Kremser und Englische gehört, Gemische von neutralem kohlensauren Bleioxyd mit einem noch nicht isolirt dargestellten Bleioxydhydrat, die mit den Formeln $PbO, H_2O + 2\,PbO, 2\,CO_2$; $PbO, H_2O + 2\,½\,PbO$, $2\,½\,CO_2$ und $PbO, H_2O + 3\,PbO, 3\,CO_2$ nahe übereinstimmen. Der Gehalt an Bleioxydhydrat in allen käuflichen Bleiweifssorten ist sehr problematisch. Wenn irgend eine Sorte Bleiweifs mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die saure von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Baryt übersättigt wird, so erhält man stets eine geringe aber wohl bestimmbare Menge essigsauren Baryt. Dieses Salz rührt von sechsfach basisch essigsaurem Bleioxyd her, was in sehr vielen Fällen, und namentlich von Payen, als Bleioxydhydrat beschrieben worden ist. Alle Bleiweifssorten müssen ihrer Darstellung nach dieses basische Salz enthalten, und da sich darum auf 6 At. Bleioxyd nur 4 At. Kohlenstoff, oder wenn man will, Kohlensäure befinden, die man bei der Calcination daraus erhält, so erklärt dies die, der Rechnung nach, fehlende Kohlensäure, welche erforderlich seyn würde, um alles Bleioxyd in kohlensaures Salz zu verwandeln. Alle harten Bleiweifssorten, namentlich das Kremser- und Schiefer weifs, erlangen ihre Härte und ihren Glanz durch Benetzung mit essigsaurem Bleioxyd; die weichen Sorten enthalten weit weniger basisch essigsaures Salz. Aufserdem enthält das holländische Bleiweifs stets etwas metallisches Blei, Schwefel- und Chlorblei. Reines Bleiweifs der einen oder der andern Sorte muss daher sich in verdünnter Salpetersäure vollständig auflösen lassen. Zusätze von Schwerspath und schwefelsaurem Bleioxyd bleiben dabei als ungelöst zurück. Kreide-, Knochenasche-Zusätze kommen wohl nur sehr selten vor (des grö-

Digitized by Google

ſseren Volumens wegen würde ein solches Bleiweiſs keinen Käufer finden). Auf Kreidegehalt prüft man das Bleiweiſs leicht, indem man es mit Essigsäure in der Wärme behandelt, durch die filtrirte Lösung so lange Schwefelwasserstoff leitet, als noch ein Niederschlag von Schwefelblei erzeugt wird, und zu der vom letztern abfiltrirten Flüssigkeit Kleesäure fügt; erfolgt durch letztere ein Niederschlag, so ist von der Kreide abstammender Kalk vorhanden, deren Menge man erfährt, wenn man die Flüssigkeit durch kohlensaures Kali zersetzt, den in kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag gut auswäscht, trocknet und wägt. — Gegenwart von phosphorsaurem Kalk (Knochenasche) erfährt man, wenn man das Bleiweiſs mit Salpetersäure behandelt, die Lösung zur Trockne abdampft und den Rückstand mit Weingeist digerirt; nimmt derselbe ein an der Luft zerflieſsliches Salz auf, so stammt dasselbe von der Knochenasche ab. Ferner darf der durch Aetzkali in der Salpetersäure-Lösung des Bleiweiſses anfänglich erhaltene Niederschlag sich gegen einen Ueberschuss des Fällungsmittels nicht unauflöslich verhalten.

Da das Bleiweiſs, dem Bleioxyd und den löslichen Bleisalzen gleich, innerlich wie, mit der Zeit, auch äuſserlich ein Gift ist, so muss bei der Fabrikation desselben die gröſste Reinlichkeit und Vorsicht beobachtet werden. Vor dem Bleiweiſs-Staub schützen sich die Arbeiter durchs Verbinden von Mund und Nase mit einem etwas feuchten Tuche. Auch wird ihnen öfteres Wechseln und Reinigen der Kleider, öfteres Baden und Genuss von fetten Speisen anempfohlen. Bei aller Vorsicht sind sie dennoch zuweilen den Folgen einer Vergiftung, nämlich der Bleikolik, ausgesetzt. Als Gegengift dienen Limonaden von sehr verdünnter Schwefelsäure, besser aber noch verdünnte Auflösungen von schwefelsaurem Natron, Magnesia u. s. w. *J. L.*

Bleizucker (Neutrales essigsaures Bleioxyd; *Saccharum Saturni*; *Acetas plumbiens*; *sucre de Saturne*; *sel de Saturne*; *Acétate de plomb*). Formel: $PbO, \bar{A}$.

Zusammensetzung.

Wasserfrei.

1 At. Essigsäure	643,2	—	31,48
1 » Bleioxyd	1394,5	—	68,52
1 At. trocknes essigsaures Bleioxyd .	2037,7	—	100,00

Krystallisirt.

1 At. essigsaures Bleioxyd	2037,7	—	85,68
3 » Wasser	337,4	—	14,32
1 At. krystallisirtes Salz	2375,1	—	100,00

Eigenschaften. Das neutrale essigsaure Bleioxyd krystallisirt in farblosen Nadeln und vierseitigen Prismen von anfangs zuckersüſsem, später zusammenziehendem widrig metallischem Geschmack. Die Krystalle enthalten 14⅕ Proc. Krystallwasser, welche sie im luftleeren Raum in Gegenwart von Schwefelsäure vollständig verlieren, indem sie dabei zu Pulver zerfallen. An der Luft verwittert das krystallisirte Salz langsam und unvollständig und erfährt durch den Kohlensäure-Gehalt derselben theilweise eine Zersetzung, wobei Essigdämpfe weggehen. Allmählig erwärmt fängt es bei + 57,5° an, in seinem Krystallwasser zu schwellen und giebt dasselbe bei vorsichtigem Erwärmen vollständig un-

Digitized by Google

ser Hinterlassung von wasserleerem Salze ab. Bei höheren Temperaturen wird es zersetzt; bei der trocknen Destillation bleibt pyrophorisches Kohlenblei zurück, indem sich flüchtige Producte, vorzüglich Aceton (vergl. d. Art.) bilden. — Der Bleizucker löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in $1\frac{1}{2}$ Theilen Wasser und in 8 Theilen Alkohol. Die wässrige Auflösung giebt bei zu raschem Verdampfen Essigsäure ab; es wird dieselbe von Ammoniak in basisches Salz ($3PbO, \bar{A}$) verwandelt; bei Ueberschuss dieser Base schlägt sich dagegen Bleioxyd nieder. Erhitzt man wasserfreien Bleizucker vorsichtig auf 280°, so schmilzt er, geräth ins Sieden und zersetzt sich in entweichende Kohlensäure und Aceton, während die zurückbleibende Masse erstarrt; diese ist anderthalb-basisches essigsaures Bleioxyd, $3\,PbO + 2\,\bar{A}$. — Der Bleizucker verliert also bei 280° $\frac{1}{3}$ seiner Essigsäure, die in obige Producte zerfällt. (Wöhler, Mateucci.)

Darstellung. Die Fähigkeit des Bleizuckers, den Alaun unter Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd in ein Gemenge von essigsaurem Kali und essigsaurer Thonerde (mit etwas unzersetztem Alaun) zu verwandeln, oder, technisch zu reden, damit Alaunbeize zu bilden (vergleiche d. Art.), ist es vorzugsweise, welche seine ausgedehnte Anwendung in der Färberei und dem Kattundruck bedingt und zur fabrikmäfsigen Darstellung desselben Veranlassung gegeben hat. Man gewinnt den Bleizucker auf zwei verschiedenen Wegen.

1) Nach dem älteren Verfahren verwandelt man das Blei durch Giefsen, nicht durch Walzen, in dünne Bleiplatten, welche man zerschneidet und in thönerne (steingutene) Töpfe bringt. In letzteren befindet sich etwas Essig, und zwar so viel, dass die eingesetzten Bleiplatten gerade zur Hälfte in die Flüssigkeit eintauchen. Dadurch, dass man die so disponirten Gefäfse einer Temperatur von 15 bis 18° R. aussetzt, findet eine Corrosion der Bleiplatten statt, welche mit derjenigen vollkommen übereinkommt, welche bei der Gewinnung des Bleiweifses (s. d. Art.) nach der holländischen Methode auf dieselbe Art eingeleitet wird. In Folge der gleichzeitigen Einwirkung des feuchten Essigsäuredampfs und der atmosphärischen Luft überzieht sich der aus der Flüssigkeit hervorragende Theil der Platte mit Bleiweifs oder Bleioxyd in Gestalt einer Rinde. Sobald diese sich in einem gewissen Grade gebildet hat, wendet man die Platten in den Töpfen um, so dass, was vorher eingetaucht war, nunmehr hervorragt, und umgekehrt; dadurch löst sich das Oxyd des ersteren in dem Essig auf, während das letztere sich mit solchem überzieht. Mit dieser Operation, welche man täglich mehrmals wiederholt, wird so lange fortgefahren, bis sich der Essig, als mit Bleioxyd gesättigt, erweist, oder wenigstens nur noch sehr wenig darauf einwirkt. Der flüssige Inhalt der Thongefäfse wird nun in Abdampfpfannen zusammengegossen. Es besteht derselbe aus einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd, welche durch suspendirte Theilchen metallischen Bleies und ungelösten Bleioxyds ein milchiges, ins Grauliche ziehendes Ansehen hat. Das Abdampfen geschieht anfangs ohne weitere Klärung der Flüssigkeit in Blei, verzinntem Kupfer oder auch geradezu in Kupfer (wobei man Stücke metallischen Bleies in die Flüssigkeit legen muss, um die Aufnahme von Kupfer zu verhüten) bis auf $\frac{2}{3}$ des anfänglichen Volums, wobei noch ein grofser Theil des suspendirten Oxyds aufgenommen wird und die Sättigung der Säure vervollständigt. Was sich von der Trübung bis dahin nicht gelöst hat, wird durch Absetzenlassen ent-

Digitized by Google

fernt und die klare Flüssigkeit alsdann weiter abgedampft bis zu dem Punkte, wo ein Tropfen, zur Probe auf einen kalten Körper gebracht, rasch krystallisirt. Nunmehr, nachdem man der Auflösung einige Ruhe zur vollständigen Klärung gegönnt hat, zapft man sie entweder in glasirte thönerne Kasten oder Holzgefäfse und lässt das Salz anschiefsen. Es gesteht in der Regel zu einer aus ineinander verwobenen Nadeln bestehenden Salzmasse, von welcher man die Mutterlauge sorgfältig abtropfen lässt. Man kann diesen Rückstand, der unreinen, gelb anschiefsenden Bleizucker enthält, mehrmals einer neuen Quantität Auflösung zusetzen, worauf man sie mit kohlensauren Alkalien fällt und das erhaltene kohlensaure Blei, wie in der folgenden Methode, in Bleizucker verwandelt. — Das beschriebene Verfahren gewährt zwar auf der einen Seite den Vortheil der gröfsern Reinheit des Salzes und des Umstandes, dass man nur neutrales Salz erhält, sie ist indessen wegen der damit verknüpften Umständlichkeit und des grofsen Zeitaufwandes anderntheils ziemlich kostspielig. Viel expeditiver und wohlfeiler ist

2) das neuere Verfahren, nach welchem man geradezu Bleioxyd, nämlich Bleiglätte, in Essig auflöst. Die Anwendung des käuflichen Essigs bringt nun den doppelten Missstand mit sich, dass in Folge der, von extractiven Bestandtheilen herrührenden, gelben Farbe des Essigs das gebildete Salz unrein ausfällt (es entstehen dann gelbliche, nicht *leicht* zu reinigende Krystalle), und endlich wegen der grofsen Verdünnung, in welcher sich die Säure im Essig befindet, langsamere Auflösung erfolgt und ein langwieriges und kostbares Abdampfen nöthig wird. Zudem gewinnt durch ersteren Umstand der bereits fertig gebildete Theil Bleizucker Zeit, seiner Eigenschaft gemäfs, von dem noch vorhandenen Bleioxyd noch 2Atome aufzunehmen und damit basisch-essigsaures Bleioxyd, $3\,PbO, \bar{A}$, zu bilden. In der That hat man nach beendigter Auflösung nichts anders als dies basische Salz und bei sehr schwachem Essig auch sechstel-essigsaures Blei, $6\,PbO, \bar{A}$, welche man noch mit so viel Essig versetzt, bis die Lösung Lackmus röthet, d. h. sich in Bleizucker umgewandelt hat, dann abdampft und krystallisirt. Diese Uebelstände werden nicht allein umgangen, sondern auch aufserdem wesentliche Vortheile erreicht, wenn man anstatt Essig eine durch Reinigung und Concentration des Holzessigs dargestellte Säure wählt, welche natürlich von empyreumatischen Stoffen und schwefliger Säure rein seyn muss. Es ist klar, dass eine starke Säure sogleich, wegen der raschen Einwirkung, neutrales Salz bilden und dass es ferner einen gewissen Concentrationsgrad der Säure geben muss, bei dem der Wassergehalt der Säure eben hinreicht, um den gebildeten Bleizucker in der Wärme noch aufgelöst zu erhalten. In diesem Falle hat man nicht nöthig, abzudampfen, die Krystallisation erfolgt durch blofses Abkühlen. Die Erfahrung hat gelehrt, dass eine Säure von 8° B. beiden Bedingungen Genüge leistet. Eine solche Säure enthält 38,5 Proc. trockne Säure, es erfordern mithin 100 Theile derselben 83,7 Theile Bleioxyd, um Bleizucker zu bilden. Zu dem Ende übergiefst man die feingemahlene Glätte in dem angeführten Verhältniss mit Essigsäure in einem passenden Kessel; die Auflösung geht unverzüglich und so rasch vor sich, dass hinreichende Wärme frei wird, um allen gebildeten Bleizucker in Auflösung zu erhalten. Um indessen Zeit zum Decanthiren zu gewinnen, unterstützt man die Operation durch etwas weniges Feuer unter dem Kessel. Sollte die zu klärende Auflösung zu concentrirt ausfallen und eine zu compacte Krystal-

Digitized by Google

lisation zu fürchten seyn, so wendet man das zur Reinigung der Gefäfse angewendete Waschwasser zur Verdünnung an, bis das Aräometer etwa 50° zeigt. Sobald sich das Unaufgelöste abgesetzt hat, bringt man die Flüssigkeit in den irdenen Kasten zur Krystallisation. Nach Verlauf von 1½ Tagen ist der Anschuss vollendet, man lässt die Mutterlauge rein abtropfen und trocknet die Krystalle. Aus obigen 183,7 Theilen Mischung erhält man 142 Th. Bleizucker (kryst.) und zwar ¾ in Krystallen und ¼ als Mutterlauge. Letztere, welche basisches Salz enthält, wird so oft bei neuen Operationen hinzugesetzt, bis dieses sich so weit angehäuft hat, dass es die Krystallisation hindert, worauf man mit kohlensauren Alkalien fällt. Es entsteht kohlensaures Bleioxyd, welches man mit der Glätte auflöst, und essigsaures Natron, woraus man die Essigsäure mittelst Schwefelsäure wieder gewinnt. Zuweilen wird auch die Mutterlauge für sich eingedampft, das Product durch Umkrystallisiren gereinigt und der Rest endlich gefällt. Die käufliche Glätte, wie sie jederzeit zur Auflösung angewendet wird, ist unrein; hieraus erklärt sich der geringe Rückstand, der jedesmal bleibt und sorgfältig gesammelt wird. Es besteht nämlich aus Bleioxyd (Ueberoxyd?), Kupferoxyd und zum grofsen Theile aus Silber (aus dem Werkblei stammend), worauf er ausgebeutet wird. Das Kupfer, welches sich zum Theil auflöst, ertheilt dem Bleizucker einen Stich ins Azurblaue, welcher von vielen Käufern gesucht wird; sollte das Gegentheil statt finden, so reicht es hin, in die Säure einzelne Bleiplatten zu legen.

Aufser der oben berührten Anwendung zu Alaunbeitze dient der Bleizucker in der Medicin gegen Phthysis etc. und zur Darstellung mehrer Verbindungen der Essigsäure. Bleioxyd wird von der wässrigen Auflösung schon in der Kälte aufgelöst, indem Bleiessig (s. d. Art.) und sechstel-essigsaures Bleioxyd gebildet wird. *J. L.*

Bleichen (*blanchiment*, *bleaching*) bezeichnet die verschiedenen Verrichtungen, durch welche man Stoffen ihre natürliche oder zufällige Farben in Folge chemischer Veränderung oder Zerstörung derselben entzieht, um jene im weifsen, farblosen Zustande zu erhalten.

Die Farbestoffe nicht mineralischer Abstammung, insofern sie sehr zusammengesetzte und mithin sehr lockere Verbindungen sind, weichen in der Regel einem durch eine chemische Action auf sie ausgeübten Impulse der Zerstörung leicht, und zwar leichter als die unter gleichen Umständen sich befindenden festeren Verbindungen. Es kann aus diesem Grunde ein Farbestoff früher zerstört werden als der Körper, welchem er anhängt, ohne dass der letztere im Mindesten angegriffen werde. Alles Bleichen ist einzig auf diese Möglichkeit, d. h. auf die im Vergleich zum Farbestoff viel gröfsere Beständigkeit des zu bleichenden Körpers gegründet, und das Wesen der Kunst besteht in dem Hervorrufen solcher Bedingungen, unter welchen, ohne den zu Grunde liegenden Stoff zu gefährden, die anhängenden Pigmente zerstört und in einen Zustand gebracht werden, in welchem sie löslich, also leicht entfernbar sind. Seiner hohen Wichtigkeit im practischen Leben und des bedeutenden Umfanges wegen, in welchem es betrieben wird, nimmt das Bleichen der verschiedenen Faserstoffe und der aus ihnen erzeugten Garne und Gewebe unter allen hier einschlagenden Fällen bei weitem den ersten Rang ein und verdient vorzugsweise hier berücksichtigt zu werden. Die dafür im Grofsen allein anwendbaren chemischen

Digitized by Google

Bleichmittel sind Licht, Luft und Feuchtigkeit zusammenwirkend in der Rasenbleiche, die kohlensauren und ätzenden Alkalien, das Chlor als Gas, als Chlorwasser und in den chlorichtsauren Alkalien, und die schweflichte Säure.

Um die Theorie der einschlagenden chemischen Processe ins Klare zu setzen und den Leser zu einer richtigen Beurtheilung der verschiedenen practischen Verfahrungsweisen zu führen, besprechen wir bei einer kurzen Darlegung dieser letzteren zugleich die chemische Wirkungsweise der genannten Bleichmittel.

Wir betrachten

I. Die Rasenbleiche, auch natürliche Bleiche genannt.

Sie wird nur für baumwollene und leinene Garne und Gewebe angewandt. Wir reden, weil sie die einfachere ist,

A) zuerst von der Rasenbleiche der Baumwollzeuge.

Die rohe Baumwolle ist von Natur mit einem Firniss überzogen, welcher, mit Ausnahme der sogenannten Nankingwolle, nur schwach gefärbt ist und den Bleichmitteln leicht weicht. Durch das Bleichen soll aufser diesem natürlichen Pigmente der Baumwolle auch die Schlichte und andere zufällige Unreinigkeiten vom Spinnen und Weben her entfernt werden. Das Bleichverfahren besteht deshalb

1) in einer vorbereitenden Operation. Durch Einweichen der Gewebe in kaltem, im Winter etwas angewärmtem Flusswasser wird in der, Kleber und Stärkemehl haltenden, Weberschlichte eine Gährung hervorgerufen, die aus der zuckerigen und geistigen bald in die saure übergeht. In der gebildeten Essigsäure wird der Kleber und anderer anhängender Schmutz löslich; auch wird zugleich der Faden des Gewebes aufgeschwellt. Ehe noch die Gährung in die Fäulniss übertritt, welches je nach Art der Gewebe und der Witterung in 1 bis 6 Tagen geschehen kann, muss die Operation unterbrochen werden. Die Zeuge werden durch Waschen im Fluss und durch mechanische Behandlung in der Walke, der Pretschmaschine oder dem Waschrade (*dashwheel*) gereinigt und alles durch die Gährung löslich gewordene weggeschafft.

2) Hierauf folgt die Hauptoperation, das eigentliche Bleichen. Die Zeuge werden auf der Wiese, dem Bleichplatze, der Einwirkung der Luft, des Sonnenlichts und der Feuchtigkeit ausgesetzt, je nach der Witterung 2 bis 6 Tage, dann mit heifser alkalischer Lauge behandelt, gebeucht. Dieses wird wechselnd wiederholt, in den Sommermonaten 2 bis 3mal, im Winter 3 bis 4mal bis zur Darlegung der völligen Weifse.

3) Die letzte Reinigung geschieht in einem kalten oder lauwarmen Sauerwasser, aus sehr verdünnter Schwefelsäure; darin werden die Zeuge 24 Stunden eingelegt, darauf durch Waschen und Walken wohl gereinigt und getrocknet und können jetzt als fertig gebleicht in den Handel gebracht werden.

Höchst wahrscheinlich wirkt bei diesem Processe die atmosphärische Luft bei anwesender Feuchtigkeit (Thau, Regen, absichtlichem Begiefsen) und unter wesentlich förderndem Einfluss des Sonnenlichtes oxydirend auf das der rohen Baumwollfaser anhaftende falbe Pigment. Ob Kohlensäure ausgeschieden werde, ist durch directe Versuche nicht entschieden. Eben so wenig die in neueren Zeiten geltend gemachte Ansicht, als wirke die Rasenbleiche dem Pigment Wasserstoff entziehend. Jedenfalls

Digitized by Google

vermag Luft, Licht und Wasser, selbst ohne Mithülfe von Alkalien, die Faser gänzlich zu entfärben. Zugleich wird durch die Einwirkung der Atmosphärilien das Pigment weit löslicher in den Alkalien und kann somit durch das folgende Beuchen weggeschafft werden.

Das zuletzt folgende Sauerbad entfernt alle aus dem Wasser und aus der Lauge auf das Zeug übertragenen Erdtheile und nimmt zugleich den letzten Antheil des Alkalis weg, welcher durch blofses Auswaschen im Wasser nicht von der Faser getrennt wird. Da diese Salze meist Kalksalze sind, wäre Salzsäure der Schwefelsäure vorzuziehen.

Der angegebene Gang des Bleichverfahrens wird im Allgemeinen allerwärts eingehalten; im Einzelnen aber finden viele Abweichungen Statt, von denen wir nur die wichtigsten betrachten.

Dem Einweichbad wird zuweilen Roggenmehl oder Kleie zugesetzt als ein die Gährung förderndes Mittel; dieses, so wie Erhöhung der Temperatur kann nach Jahreszeit, Qualität der Zeuge und der angewendeten Schlichte nöthig werden. Zusätze aber von Kalkmilch, von Asche oder Potasche, die hier und da üblich sind, erschweren die Gährung, wirken also nur hindernd.

Wenn die Schlichte mit Oelen oder Fetten versetzt ist, so setzen sich die während der Gährung erzeugten Fettsäuren unlöslich auf den Faden und hindern, wenn die Zeuge zum Druck bestimmt sind, den guten Erfolg des Färbens und der Buntbleiche. Solche Gewebe werden nicht fermentirt, sondern mehrere Stunden in Wasser gekocht und dann gewaschen und gewalkt. Zum Beuchen, welches in kleinen Etablissements gewöhnlich noch durch Aufschütten der in einem Kessel erwärmten Lauge, in gröfsern mittelst des Decroizilleschen oder des Englischen selbst aufschüttenden Beuchapparats geschieht, können kohlensaure oder ätzende Alkalien gebraucht werden. Die letzteren beschleunigen die Arbeit und bringen bei Baumwolle keinen Nachtheil. Sehr wirksam ist auch eine mit Seife versetzte Aetzlauge. (1/6 Seife vom Gewicht der angewandten Potasche, jedoch nur in der ersten Beuche.) Auf 10 Centner Baumwolle werden ohngefähr 60 Pfund guter Potasche auf die erste, 50 Pfd auf die zweite, 40 Pfd auf die dritte und 30 Pfd auf die vierte Lauge verwendet; durch Anwendung von Aetzlauge wird diese Menge um 1/4 vermindert; sie lässt sich bei dampfdicht verschlossenen Beuchapparaten abermals um 1/4 vermindern. Die Dauer des Kochens richtet sich auch nach den Einrichtungen und der Qualität des Stoffes von 3 bis 10 Stunden.

In Englischen und Französischen Bleichereien ist es üblich, unmittelbar auf das Fermentiren und vor dem Beuchen ein Kalkmilchbad zu geben, von 1 Pfd Kalk auf 10 Stück, 50° warm, 1/4 Stunde lang; worauf die Waare durch Waschen im Fluss, durch das Waschrad und die Ausdruckmaschine zum Beuchen vorbereitet wird. Der Kalk wirkt beträchtlich aufs Weifswerden, wird aber schädlich durch seine Einwirkung auf den Kleber der Mehlschlichte, wenn diese nicht vollkommen durch die Fermentation und darauf folgende mechanische Reinigung beseitigt ist.

B) Rasenbleiche der Leinwand.

Der Hanf- und Flachsstengel besteht

1) aus der spröden Pflanzenfaser, welche als holzige Röhre das Innere des Stengels bildet, die Agen oder Schaben,

2) aus der fadigen Faser, welche als eine bastartige Hülse die innere Röhre umkleidet, und

3) aus der äufseren Rinde.

Digitized by Google

Durch einen aus Pflanzenleim, Harz und Gummi gebildeten Firniss sind diese Theile fest mit einander verbunden, gleichsam zusammengeleimt. Wird die fadige Faser von der Rinde und dem holzigen Theile auf die Weise getrennt, dass die reife Pflanze scharf ausgetrocknet wird, so dass alle weichen Theile erhärten und sich zerreiben lassen, was zwischen gefurchten Walzen und durch Schlagen geschieht, wobei die Agen von der fadigen Faser abfallen; so hat die blofsgelegte Faser eine hellfalbe Farbe, welche durch heifses Seifenwasser und ein einmaliges Auslegen an die Luft vollkommen ausgebleicht werden kann. Wird aber der Zusammenhang der Theile des Flachs- und Hanfstengels auf dem gewöhnlichen Wege des Röstens auf feuchtem Rasen oder unter Wasser gelöst, so wird hierbei die Pflanze einer Gährung unterworfen, welche bis zur anfangenden fauligen Gährung fortgesetzt werden muss, und durch welche das Gummi, der Pflanzenleim u. s. w. zerstört wird. Wird die Operation im rechten Zeitpunkte unterbrochen, so löst sich die Hülse leicht, die Fasern trennen sich gern, haben ihre Sprödigkeit verloren, ihre Zähigkeit behalten, aber eine mehr oder weniger dunkle Farbe erhalten. Eine aus der Gährung hervorgegangene moderartige Substanz hat sich nämlich fest an die ursprünglich farblose Faser angesetzt und ihr diese dunklere Farbe gegeben, welche, wenn die Pflanze der fauligen Gährung etwas über den rechten Augenblick hinaus überlassen geblieben war, bis zum dunkelfalbbraunen steigt Diese färbende Substanz ist weder in kochendem Wasser, noch in Säuren, noch in Alkalien löslich; sie erhält jedoch die Fähigkeit, sich in reinen und kohlensauren Alkalien aufzulösen, wenn sie der Einwirkung der Luft, des Lichts und der Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen. Diese Einwirkung wird gewöhnlich als eine höhere Oxydation des färbenden Stoffes angesehen; sie kann auch als eine Entkohlenstoffung, durch Bildung von Kohlensäure, angesehen werden; es ist wenigstens gewiss, dass diese Einwirkung schneller und kräftiger erfolgt, wenn der Faden mit Alkalien getränkt der Luft ausgesetzt wird. Nennen wir diese Einwirkung, wie üblich, eine Oxydation, so zerfällt also auch hier das Bleichen in die zwei Hauptoperationen, der Oxydation des Pigments und der Wegschaffung des oxydirten, löslich gewordenen Pigments mittelst Alkalien. Da aber diese färbende Substanz den Faden nicht nur oberflächlich überzieht, sondern auch jede Faser damit bedeckt ist, da ferner diese Substanz einen ziemlichen Theil der Leinwand selbst ausmacht (denn während Baumwolle in der Bleiche nur 4 bis 5% vom Gewichte verliert, beträgt der Abgang beim Bleichen der Leinwand an 20% und mehr), da endlich diese Substanz den für ihre Auflösung angewandten chemischen Agentien, wenn sie in verdünntem Zustande einwirken, hartnäckigen Widerstand leistet und eine Anwendung dieser Agentien in stärkerem Maafse nicht gestattet werden kann, weil sie zu gleicher Zeit mit der färbenden Materie ihre Grundlage selbst angreifen und zerstören könnten; so ist zur Erreichung dieses Zwecks oftmalige Wiederholung der Operationen nöthig.

Die Kunst des Leinwandbleichens besteht dann darin, je nach der Art des Gewebes und je nach Jahreszeit und Witterung ein solches Maafs in der Zahl seiner Operationen und in den angewandten Stoffmengen zu treffen, dass ohne Gefährdung der Faser das Pigment in der möglichst geringen Zeit weggeschafft werde. Welcher Weg aber hierzu am sichersten führe, darüber herrscht unter den Praktikern noch jetzt grofse Verschiedenheit der Ansichten. Nach der älteren Weise glaubte man nur durch

Digitized by Google

die Anwendung schwacher und kohlensaurer Laugen und längeres oft wiederholtes Auslegen auf die Wiese den Faden ungefährdet zu erhalten. Oft erforderte hiernach das Ausbleichen der Leinwand mehr als ein halbes Jahr. Dieses lange Liegen unter dem Einfluss von Licht, Luft und Feuchtigkeit, die vielen Manipulationen und oft wiederholten Operationen müssen den Faden schwächen. Ein Beweis hierfür ist der grofse Gewichtsverlust der gebleichten gegen die rohe Leinwand, der beim älteren Verfahren oft bis 30% steigt. Durch die allgemeine Aufnahme des Gährenlassens und die Anwendung der sauren Bäder mit verdünnter Schwefelsäure ist zwar dieses Verfahren verbessert und abgekürzt worden; doch scheut man noch in den meisten Deutschen Bleichereien die Anwendung starker und ätzender Laugen und zieht vor, was man bei schwächeren Laugen an Wirksamkeit einbüfst, durch längere Dauer und öftere Wiederholung des Bleichens zu ersetzen. Als Beispiel geben wir eine gedrängte Darlegung des in den besseren Bleichen von Böhmen und Schlesien üblichen Verfahrens.

Die Leinwand wird zuerst in lauem Wasser, dann zum zweiten Male mit Kleienwasser der sauren Gährung überlassen. Auf das Waschen und Trocknen folgt dann nicht unmittelbar das Beuchen, sondern zuerst ein Einlegen in eine nur 20 bis 30° warme und auf 1000 Pfd Wasser nur 1 bis höchstens 1½ Pfd. kohlensaures Kali enthaltenden Lauge, das sogenannte Einlaugen oder Vorbeuchen. War die Leinwand hierin 12 Stunden eingeweicht, so wird sie unausgewaschen auf die Bleichwiese gebracht, wo sie bis zum Trocknen und noch einige Stunden länger der Luft und Sonne ausgesetzt wird. Dieser Wechsel wird unter jedesmaliger Erhöhung der Temperatur beim Einlaugen, doch so, dass sie beim letzten Male nicht über 75° C. steige, zwei bis fünfmal, d. h. so oft wiederholt, bis diese Lauge bei dieser Stärke und Temperatur nichts mehr auszieht. Nachdem nun durch mechanische Behandlung in der Walke der durchs Einlaugen von der Faser gelösete Schmutz entfernt, die Leinwand getrocknet und dann wieder durch abermaliges, oft 2 bis 3 maliges Einlaugen die gewalkte Leinwand wieder mit Alkali durchtränkt ist, beginnt man erst das eigentliche Beuchen. Man nimmt aber auch hier nur eine Lauge, die auf 1000 Pfd Wasser nur 3 Pfd kohlensaures Kali enthält und steigert die Hitze von 35° beginnend in 18 Stunden allmählig bis zur Siedhitze. Von der Lauge durchnässt und warm, wie sie ist, wird die Leinwand ohne Verzug auf die Wiese gebracht, wo sie bleibt, bis sie völlig trocken ist. Solches Beuchen und Trocknen auf der Wiese wird 8 bis 10mal wiederholt und dabei die Laugen noch etwas verstärkt, jedoch nicht über den Punkt, dass sie 4 kohlensaures Kali auf 1000 Wasser enthalten, worauf die Leinwand zum zweiten Male gewalkt wird. Sie heifst jetzt halbweifs. Folgt abermaliges Einlaugen, darauf 2 bis 3mal Beuchen und Auslegen auf die Wiese. Die Laugen werden, je mehr man der Weifse sich nähert, wieder schwächer gemacht, auch nimmt man jetzt nicht mehr Aschenlauge, sondern Potasche oder Soda. Zugleich wird jetzt das Ausliegen auf der Wiese verlängert und die Leinwand durch Begiefsen feucht erhalten. Nach 8 bis 10maligem Einlaugen, 12 bis 15maligem Beuchen und eben so oftmaligem Auslegen auf der Wiese, 2maligem Begiefsen daselbst und 2maligem Walken, welches alles einen Zeitraum von 60 bis 70 Tagen fordert, ist die Leinwand auf den Grad der Weifse gelangt, wie man sie für den Hausgebrauch verlangt. Nur die feineren Sorten, welche als Ganzweifs

Digitized by Google

in den Handel gebracht werden, erhalten jetzt noch ein Bad aus verdünnter Schwefelsäure, werden darauf wieder eingelaugt, noch 2 bis 3mal gebeucht, ausgelegt, begossen, passiren nochmals ein Sauerbad und werden endlich in der Walke zum letzten Male ausgewaschen. Die ganze Operation dauert 80 bis 90 Tage und die völlig ausgebleichte Leinwand wiegt, feine Sorten 12 bis 15, grobe 20 selbst bis 25% weniger als im rohen Zustande.

In neueren Zeiten jedoch hat man sich auch in den Deutschen Bleichereien überzeugt, dass eine schnelle Bleiche, wenn sie nur sonst mit Vorsicht geleitet werde, dem Stoff keineswegs schade, dass vermittelst kaustischer Alkalien, Unterstützung mit Chlor und schwefelsauren Bädern bei sachgemäfser Anwendung die Leinwand in weit geringerer Zeit gebleicht werden könne ohne allen Nachtheil, so dass der Gewichtsverlust im Bleichen noch etwas weniger als beim ältern Bleichverfahren beträgt.

Wird ohne Anwendung von Chlor mittelst Aetzlaugen gebleicht, so bedarf es bis zur völligen Weifse doch immer aufser dem Fermentiren ein 7 bis 8maliges Auslegen auf die Wiese, jedesmal von 4 bis 5 Tagen, und ein eben so oftmaliges Beuchen; nach dem 4ten, dem 6ten und dem 7ten Beuchen jedesmal ein Sauerbad von Schwefelsäure, besser Salzsäure, und ein dreimaliges Walken, welches alles, je nach der Jahreszeit, Witterung und Qualität des Zeugs, ohngefähr 2 Monate erheischt. Man wendet hierbei zu dem 5ten und 6ten, als den stärksten, Beuchen eine Aetzlauge an, die auf 1000 Pfd. Wasser 15 Pfd Potasche enthält. Die vorausgehenden und die folgenden Beuchen werden schwächer gegeben, so dass man mit 5 Pfd. Potasche auf 1000 Pfd. Wasser beginnt und endet, da die Erfahrung gelehrt hat, dass bei den ersten Beuchen schwache Laugen genügend auf den Farbestoff wirken, dass aber, wenn dieser an der Oberfläche des Fadens entfernt ist, das Alkali verstärkt werden muss, um ins Innere zu wirken, und dass es wieder um so schwächer angewendet werden muss, je weniger des Farbestoffs noch zu entfernen übrig ist. Eine weitere Vorsicht ist, das Laugen bei ziemlich niederer Temperatur zu beginnen und nur stufenweise zu heifseren Laugen vorwärts zu schreiten, da auch die Erfahrung gezeigt hat, dass bei plötzlicher Einwirkung siedender Lauge auf die Leinwand diese einen fast nicht mehr zu entfernenden blaugrauen Stich annehme. Aus gleichem Grunde dürfen auch die bei der Baumwollbleicherei üblichen selbstaufschüttenden Laugenapparate für Leinwand nicht bei dem 1sten, sondern erst bei dem 5ten und folgenden Beuchen in Anwendung gesetzt werden.

II. Das Bleichen vermittelst Chlor.

Die Theorie der bleichenden Einwirkung des Chlors auf Farbestoffe ist noch keineswegs sicher gestellt. Die bisher allgemein angenommene Ansicht von Berzelius ist: Das Chlor als Chlorgas und Chlorwasser zerlegt unter Einwirkung des Sonnenlichts oder bei Anwesenheit oxydirbarer Stoffe, zu welchen auch die Pigmente gezählt werden, das Wasser, indem Salzsäure gebildet wird, während der frei werdende Sauerstoff sich mit einem Theile des Chlors zu chlorichter Säure oder vielleicht mit Wasser zu oxydirtem Wasser verbinde. Die eine oder andere dieser neuen Verbindungen giebt nun an das Pigment Sauerstoff ab, was so

Digitized by Google

lange geschieht, bis alles Chlor in Salzsäure verwandelt ist, da für jeden Antheil der chlorichten Säure, welche durch das Pigment zersetzt wird, ein neuer durch Einwirkung des noch übrigen Chlors und auf Kosten des Wassers gebildet wird. Neuere Untersuchungen leiten aber eher auf eine Wasserstoffabscheidung aus dem Pigmente. Diese kann auf doppelte Weise stattfinden, einmal zur Bildung von Salzsäure und zweitens, indem das Chlor sich dem Wasserstoff des Pigments substituirt. Es ist durch Kane und durch Dumas nachgewiesen, dass durch die Einwirkung des Chlors auf Pigmente sich neue chlorhaltige Verbindungen bilden, in welchen das Chlor ausgetauscht ist mit dem ausgeschiedenen Wasserstoff, welches jedoch nur bei längerer Einwirkung stattfindet (*cf. Annalen der Chemie und Pharmacie XXXVI.* 3. *und XXXVIII.* 1.)

Luft, Licht und Feuchtigkeit wirken in der Rasenbleiche auch zerstörend auf die Farbestoffe, aber langsam, und wenn sie Sauerstoff an das Pigment abgegeben, lassen sie keinen auf das Zeug nachtheilig einwirkenden Stoff zurück. Das Chlor wirkt schnell, aber selbst bei grofser Verdünnung vehement, und ergreift eben so rasch, wie das Pigment, auch die zu bleichende Faser selbst; dabei hinterlässt es als Product der gegenseitigen Einwirkung die Salzsäure, welche selbst nicht bleichend, wohl aber auf die Zerstörung der Faser hinwirkt. Chlor ist mithin ein vortreffliches Bleichmittel überall, wo nicht eine starke und anhaltende Einwirkung desselben gefordert wird; es eignet sich deshalb vorzüglich für Baumwolle, deren natürlicher Farbestoff unbedeutend ist und den Bleichmitteln leicht weicht; sie kann ohne Nachtheil nur mit Chlor ausgebleicht werden. Zur Zerstörung des hartnäckigen Farbestoffes des gerösteten Hanfs und Flachses aber kann nicht einzig Chlor angewendet werden; jedoch kann zur Beschleunigung der Rasenbleiche auch eine beschränkte Anwendung des Chlors stattfinden.

Das Chlor als Gas wirkt zu heftig und zu ungleichförmig; auch ist es wegen der Schwierigkeit der Apparate und der Schädlichkeit für die Einathmenden ganz unpractisch. Chlorwasser wirkt schnell und lässt sich leicht in seiner Stärke reguliren, so dass der Beschädigung der Stoffe trotz der frei darin enthaltenen Salzsäure vorgebeugt werden kann. Die chlorichtsauren Alkalien, welche durch Zersetzung der chlorichten Säure, durch das Pigment und stets erneuerte Bildung derselben, durch Einfluss des frei werdenden Chlors auf das Wasser, die gleiche bleichende Wirkung wie das Chlor selbst ausüben, belästigen nicht die Arbeiter und binden durch das Alkali die freiwerdende Salzsäure. Aus diesen Gründen wird für die Bleicherei im Grofsen nur noch selten reines Chlorwasser, meist ein Gemenge von Chlorwasser und Chlorkali (indem man das Chlor in ein schwach alkalisches Wasser, welches auf 500 Wasser etwa 1 Pottasche enthält, streichen lässt) oder Chlorkalk angewandt und zwar, wo man das Chlor an Ort und Stelle selbst erzeugt, als flüssiger Chlorkalk, wo man es von aufsen bezieht, eine Auflösung des trocknen Chlorkalks. Ueber den Unterschied zwischen beiden, die Apparate zu ihrer Bereitung im Grofsen und ihre Prüfung, siehe den Artikel: Chlorkalk.

A) Die Chlorbleiche für Baumwollzeuge hat folgenden Verlauf: Auf Einweichen, Gähren, Waschen, Reinigen im Waschrade und ein erstes schwächeres und ein zweites stärkeres Beuchen mit Aetzlauge folgt das Chlorbad. Die Stärke ist verschieden in den verschiedenen Bleichereien. Auf 1000 Pfd. Baumwollzeug wird gewöhnlich ein Bleichwasser angewendet, welches das aus 20 Pfd. Kochsalz entwickelte Chlor

Digitized by Google

oder die entsprechende Menge Chlorkalk enthält. Die Zeuge verbleiben locker geschichtet 20 bis 24 Stunden darin. Erhöhung der Temperatur bis zu 25 bis 30° vermehrt die bleichende Wirkung des Chlorkalks, wird aber leicht dem Zeug gefährlich. Zusatz von etwas Schwefelsäure zum Chlorkalk, nicht hinreichend alles Chlor zu entbinden, beschleunigt gleichfalls die Wirkung, ein Gemenge von chlorichtsaurem Kalk und Chlorwasser erzeugend. Aus dem Chlorbade werden die Zeuge unmittelbar in das Sauerbad gebracht. Zweckmäfsige Apparate verhindern hierbei, dass das chlordurchtränkte Zeug nicht lange der Einwirkung des Lichts ausgesetzt bleibe. Durch dieses Sauerbad, worin das Zeug 12 Stunden bleibt, wird die Wirkung des Chlors aufserordentlich verstärkt und zugleich alle Kalktheile von dem Chlorkalke entfernt. Bei Anwendung von Chlorkalk sollte im Sauerbade immer Salzsäure genommen werden, zumal bei Zeugen, die zum Druck bestimmt sind, da der in den Poren sich festhängende Gips auf die Farben wirkt und die Buntbleiche erschwert. Auf das Sauerbad folgt dann ein letztes schwaches Beuchen in Potaschenlauge, nur während ¾ bis 1 Stunde, wodurch der Chlorgeruch aus dem Zeuge entfernt werden soll. Ein zweites Sauerbad und gehöriges Auswaschen beschliefst den Bleichgang wie bei der Rasenbleiche. Ist es nöthig, so wiederholt man einmal, auch zweimal das Chlorbad, Sauerbad und schwaches Beuchen; dies geschieht besonders bei Anwendung schwächerer Chlorbäder, und wenn man nur kürzere Zeit, 2 Stunden, in dieselben einlegt. Will man, um Wiederholung der Chlorbäder zu vermeiden, die Rasenbleiche mit verbinden, so breitet man nach dem Chlor- und Sauerbade und vor dem letzten Beuchen auf die Wiese aus.

Seifenzusatz zu der Aetzlauge der ersten Beuchen ist fördernd; soll aber nicht stattfinden bei dem letzten Beuchen; denn die Seife wäscht sich hernach nicht mehr vollkommen aus; sie giebt dann dem Zeuge zwar ein mildes weiches Anfühlen, macht es aber gelb auf dem Lager; es ist immer besser mit einem Sauerbade zu endigen.

B) Soll Chlor zur Beschleunigung des Bleichprocesses auch für Leinwand angewendet werden, wie es in Grofsbritannien schon lange allgemein, bei uns theilweise geschieht, so darf das Chlor erst angewandt werden, wenn durch die vorausgegangenen Operationen der gewöhnlichen Rasenbleiche der gröfste Theil des färbenden Stoffs theils wirklich aufgelöst und weggeschafft, theils in lösliche Disposition versetzt ist; da sonst zu viele Chlorbäder doch nicht ohne Nachtheil angewendet werden würden. Man führt deshalb die Leinwand zuerst auf dem Wege der Rasenbleiche zu dem oben als »halbweifs« angegebenen Punkt, worauf man dann die Kehrordnung eines Chlorbades, am besten aus dem oben angegebenen Gemisch von Chlorwasser und Chlorkali oder Chlornatrum bestehend, eines Sauerbades, einer Beuche mit Aetzlauge und des Auslegens auf der Wiese mit Begiefsen so oft einander folgen lässt, bis das Zeug ganz weifs ist. Jedoch sollten nie mehr als 2 höchstens 3 Chlorbäder gegeben werden. Damit sie recht eindringen, geht man mit der trocknen Leinwand ins Chlorbad, welches aber, ungeachtet der dunkleren Färbung der Leinwand, doch nie stärker angewandt werden darf, als oben für Baumwolle angegeben. Auch ist es hier nicht angemessen, aus dem Chlorbade unmittelbar in das Sauerbad überzugehen, da die Erfahrung gezeigt hat, dass durch die dabei stattfindende plötzliche Chlorentbindung die Leinenfaser angegriffen werde. Es muss also zwischen beiden Bädern die Leinwand wohl ausgewaschen werden. Auf das letzte Chlor- und Sauerbad

Digitized by Google

folgt noch ein schwaches alkalisches Bad, um den Chlorgeruch zu entfernen, worauf nach dem letzten Auslegen auf der Wiese ein Sauerbad auch diesen Bleichprocess schliefst, der, wenn er mit Vorsicht und Sachkenntniss ausgeführt wird, der Haltbarkeit der Leinwand keineswegs schadet und doch die erforderliche Zeit um 3 bis 4 und für ganz weifse Waare auch um 5 Wochen abkürzt. Die fertig gebleichten Baumwoll- und Leinen-Zeuge werden, um den letzten gelben Stich, welcher ihnen hartnäckig anklebt und auch, wenn er entfernt war, gern auf dem Lager wiederkehrt, zu verdecken durch irgend einen, in Wasser vertheilten, blauen Farbstoff, wozu am besten indigoblauschwefelsaures Kali, sogenannter Indigopräcipitat, gewählt wird, mehr oder weniger gebläuet. Die übrigen Operationen des Apprets gehören nicht hierher. Eben so wenig führen wir die beim Bleichen der baumwollenen und leinenen Garne vorkommenden Abweichungen hier näher aus, da diese nicht aus der chemischen Natur derselben, sondern theils aus der Abwesenheit der Weberschlichte, theils und hauptsächlich nur aus der äufsern Form, in welcher der zu bleichende Stoff geboten ist, hervorgehen.

C) Höchst wichtig ist endlich die Anwendung, welche das Chlor in neueren Zeiten als Bleichmittel des Papierzeugs erhalten hat. Während der Papierconsum sich unglaublich vermehrt hat, wird jetzt zugleich ein blendend weifses Papier für vielen Gebrauch verlangt, wo man sich früher mit grauem begnügte. Man könnte die nöthigen Lumpenmassen nicht mehr auftreiben, wollte man zu allem weifsen Papier, wie ehemals, nur ausgelesene weifse leinene Lumpen verwenden. Man muss deshalb nicht nur durch vervollkommnete mechanische Behandlung gröbere, sondern auch durch ein eigentliches Bleichverfahren rohe und gefärbte Lumpen zu weifsen Papiersorten aufzuarbeiten wissen.

Die chemischen Mittel, welche hierzu in den Papiermühlen in Anwendung gebracht werden, bestehen blofs

1) in einer Behandlung mit Kalk oder Aetzlauge,
2) in der Fäule der Lumpen und
3) in einem Chlorbade.

Gefärbte Lumpen werden zuvörderst zur Zerstörung der Farbe in Kalkmilch oder einer starken Aetzlauge gekocht und dann durch darüber abgelassenes Wasser ausgewaschen. Die faulige Gährung, welcher darauf die Lumpen, in Wasser geweicht, überlassen werden, wird je nach der Jahreszeit und der Qualität der Lumpen drei bis sechs Wochen fortgesetzt. Durch dieses kräftige Mittel werden nicht nur anhängender Schmutz, sondern auch die vorher schon von dem Alkali angegriffenen Farbeverbindungen zerstört und theilweise in lösliche Verbindungen übergeführt. Alles in der Fäule löslich gewordene wird bei der mechanischen Behandlung im Holländer weggeschwemmt. Das gewonnene Halbzeug, von den durch die Gährung löslich gewordenen Stoffen gereinigt, kann dann in Massen zusammengeschlagen und in Gefäfsen, aus denen das anhängende Wasser abtropft, längere Zeit ohne Schaden aufbehalten werden. Die chemische Einwirkung der Lauge und der Fäule trifft die Lumpen; sind dieselben einmal zum Halbzeug verarbeitet, so bildet dieses einen festen Teig, der sich zusammendrückt und der gleichförmigen Durchdringung durch weitere Bleichmittel Schwierigkeiten entgegensetzt. Diesen auszuweichen hat man vorgeschlagen, auch den weiteren Bleichprocessen die Lumpen selbst vor der Zermahlung im Holländer zu unterwerfen und dann erst aus den vollkommen ausgebleichten das Papier zu bereiten. Bei diesem Wege

Digitized by Google

müssen aber alle Nähte und Pauschen aufgetrennt werden, wenn die Bleichmittel gleichmäfsig einwirken sollen und man nicht aus dem Holländer ein Zeug von farbiger Mischung hervorgehen sehen will. Dieses würde aber die Handarbeit und Kosten aufserordentlich vermehren, weshalb man jetzt fast durchgehends das Chlor nicht auf die Lumpen, sondern auf das sogenannte Halbzeug einwirken lässt. Man bringt das Papierzeug in einer hölzernen Stande oder steinernen Kufe in eine klare warme Auflösung von Chlorkalk oder Chlornatrum, von einer nach der Farbe und Qualität des Zeugs sich richtenden meist nicht unbeträchtlichen Stärke; gewöhnlich setzt man dem Chlorbade etwas Schwefelsäure zu. Unter stetem Umrühren durch eine gehörige mechanische Vorrichtung wird darin das Zeug 6 bis 10 Stunden tüchtig durchgearbeitet, bis das Chlor alle Theile der Teigmasse durchdrungen hat. Die Masse fliefst von da in ein anderes Gefäfs, in welchem sie gehörig mit reinem Wasser ausgewaschen und darauf im Holländer zu Ganzzeug zermahlen wird, worin zugleich der Alaun, welcher jetzt gewöhnlich auch den Druckpapieren gegeben wird, um ihnen Steifigkeit zu geben, und die Farbestoffe, als Indigolösung, Blauholz-, Rothholzabsud etc., mit welchen man den Papieren eine leichte Färbung je nach dem Modegeschmack zu geben und zugleich die Unvollkommenheit der Weifse zu verdecken weifs, zugesetzt werden. Das Leimen des Papiers findet dann erst im fertigen Bogen Statt. So bei Handpapier. Bei der Fabrikation des Maschinenpapiers wird Chlorkalk- oder besser noch Chlornatrumlösung dem Halbzeuge im Holländer selbst zugesetzt und hier durch die Vertheilung und fortwährende Bewegung des Stoffs die allseitige Durchdringung befördert. Alaunen, Färben und Leimen geschieht dann am Ganzzeuge gleichermaafsen während der zweiten Bearbeitung im Holländer.

Der chemische Theil dieses Verfahrens, so wie es jetzt in Praxi geübt wird, ist mithin höchst einfach und alle bis jetzt in diesem Geschäftszweige angebrachte Vervollkommnung besteht mehr in den mechanischen Vorrichtungen für gehörige Auflockerung des Papierteigs und seine Durchdringung durch die Bleichmittel. Doch bleibt auch von chemischer Seite hier noch manches zu verbessern, wenn man den doppelten Zweck eines wohlfeilen und eines weifsen und dauerhaften Papiers erreichen will. Die Wohlfeilheit erreicht man freilich, wenn man auch dunkelgefärbte Lumpen zu weifsem Papier umarbeitet; aber an Festigkeit und Zähigkeit hat in neueren Zeiten das Papier sehr abgenommen, zumal das Maschinenpapier veranlasst gerechte Klagen. Unstreitig trägt hieran die Misshandlung des Stoffs in der Bleiche noch mehr Schuld als die gröfsere Beimengung baumwollener Lumpen. Denn wenn die Faser durch das Ausbleichen allzusehr zermürbt und zerstört ist, so macht das Leimen nicht mehr das Papier zu einem festen und dauerhaften. Wir machen für Vervollkommnung des oben angeführten Bleichverfahrens nur auf einige Punkte aufmerksam.

1) Die Fäulniss ist zwar ein mächtiges und ein wohlfeiles Agens zu Zerstörung des Schmutzes und der Farben; aber man lässt sie zu weit vorschreiten, so dass sie die Faser dermaafsen angreift, dass sie kein dauerhaftes Papier mehr erzeugen kann. Zugleich setzt diese Fäule moderartige kohlenstoffreiche Substanzen auf die Faser ab und giebt ihr einen schwer zu entfernenden grauen Teint. Es wäre für die Haltbarkeit der Faser und die Weifse des Papiers zuträglicher, die Gährung nur bis zur sauren Gährung zu führen; auch wäre man dann im Stande, das Kochen

Digitized by Google

in der Lauge erst nach der Gährung vorzunehmen und dadurch auch die im bloſsen Wasser unlöslichen Producte der Gährung wegzunehmen.

2) Aufserdem muss das Bleichverfahren erweitert und neben den Chlorbädern auch die zur Zerstörung der Pigmente so wirksame Behandlung mit verdünnten Säuren aufgenommen werden, und dasselbe nach der Qualität der Lumpen, je nachdem sie schon mehr oder weniger gebleicht, ganz roh, mit Farben auf Eisenbasis oder auf Alaunbasis, mit Indigo oder Türkischroth gefärbt sind, gehörig modificirt werden, nicht nur in Bezug auf die Stärke der Bleichbäder, sondern auch in Bezug auf die Reihefolge der anzuwendenden Agentien. Halbrohe Lumpen werden ohne Schwächung der Faser doch ein ganz weifses Papier liefern, wenn sie zuerst mit Beihülfe von etwas Kleie in saure Gährung gesetzt, dann mit Aetzlauge oder Kalkmilch im Kessel oder Beuchapparate gekocht, das Halbzeug mit warmem Chlorkalke und dann unausgewaschen mit warmer Salzsäure behandelt worden und endlich zur vollständigen Entfernung alles Chlors und aller Säure dem Ganzzeug im Holländer etwas wenige Aschen- oder Potaschenlauge zugesetzt worden ist. Bei auf Eisenbasis gefärbten schwarzen, grauen und braunen Lumpen muss nach der Gährung das falbe Pigment durch Kalk und Chlor zerstört, dann durch Schwefelsäure die Eisenbasis weggenommen werden; bei rothen, gelben, grünen und violetten Farben auf erdige Basis thut man besser, nach der Gährung zuerst durch ein warmes schwefelsaures Wasser das Pigment, dann durch Beuchen mit kochender Aetzlauge die Alaunbasis wegzunehmen, worauf dann das Chlorbad schnell vollkommen ausbleicht. Gegen indigoblaue Lumpen wirkt Aetzlauge und Chlor am kräftigsten.

III. Das Bleichen mit schweflichter Säure.

Auch über die Wirkungsweise der schweflichten Säure auf die Pigmente ist die Theorie noch nicht festgestellt. Man nimmt gewöhnlich an, die chemische Einwirkung der schweflichten Säure auf die Farbestoffe bestehe nicht in einer Zerstörung der Pigmente, sey es durch Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffentziehung, sondern die schweflichte Säure trete unverändert mit den Pigmenten zu einer farblosen oder heller gefärbten Verbindung zusammen, aus welcher, wenn durch eine stärkere Säure oder ein Alkali die schweflichte Säure ausgetrieben worden, das unveränderte Pigment wieder herzustellen sey. Daher erkläre sich auch das allmählige Wiederhervortreten einer mit schweflichter Säure ausgebleichten Farbe, wenn der Theil der schweflichten Säure, welcher in die neue Verbindung eingetreten war, sich allmählig verflüchtige (das Gelbwerden der gebleichten Wollenzeuge auf dem Lager). In Analogie mit der Erscheinung, dass Indigolösung, der Wirkung des Wasserstoffs im Augenblick seiner Entbindung ausgesetzt, farblos werde, was man einer Desoxydation des Pigments zuschrieb, erklärte man die Einwirkung der schweflichten Säure auch für eine Desoxydirung des Pigments. Seitdem aber Dumas nachgewiesen, dass der blaue Indigo durch Wasserstoffaufnahme weifs werde, hat man auch diese Analogie auf die schweflichte Säure geltend machen wollen, so dass die Zersetzung des Wassers vermittelt werde durch den vereinten Einfluss der Verwandtschaft der schweflichten Säure zum Sauerstoff und einer präsumirten Verwandtschaft des Farbestoffs zum Wasserstoff (*cf. Annalen der Pharmacie, Bd. IX. S.* 275 u. *Bd. XXXVIII. S.* 60).

Digitized by Google

Die Wiederherstellung einer solchen durch Wasserstoffaufnahme gebleichten Farbe mittelst Chlor, welches den Wasserstoff wieder entzieht, erklärt sich dann freilich leicht, nicht aber die Wiederherstellung durch Schwefelsäure. Die schweflichte Säure findet als Bleichmittel ihre Anwendung im Grofsen:

A) zum Bleichen der Wollen-Garne und Wollen-Zeuge.

Sollen diese weifs dargestellt oder zur Aufnahme heller Farben vorbereitet werden, so kann hierzu weder das Chlor, noch Luft und Licht verwendet werden, denn durch beides wird die Wolle schmutzig gelb gefärbt; sondern die schweflichte Säure. Die rohe Wolle wird zuerst von den anhängenden Unreinigkeiten durch Waschen im Fluss oder in etwas angewärmtem Wasser gereinigt (Pelzwäsche, das spanische Waschen des Fliefses), dann der sogenannte Schweifs, d. h. eine fettige von der Ausdünstung des Schafs herrührende Materie durch Waschen mit einem verdünnten Alkali entzogen. Der Schweifs der Schafe ist eine wahre thierische Kaliseife, mit etwas kohlensaurem, essigsaurem und salzsaurem Kali, einem Kalksalze und einer eigen riechenden thierischen Substanz. Man entschweifst die Wolle durch ein schwaches warmes Seifenwasser (auf 100 Wolle 5 Seife mit 1 Potasche). Statt der Seife gebraucht man auch gefaulten Menschenurin, mit 6 bis 8 Theilen Wasser verdünnt und auf 30 bis 40° erwärmt, welcher durch seinen Gehalt an kohlensaurem Ammoniak die Wolle entschweifst. Wirksamer noch ist eine *sehr* verdünnte Auflösung eines kohlensauren oder ätzenden Alkalis (auf 100 Wolle etwa 2 Potasche); sie wird aber nur bei geringen Sorten angewandt und verlangt Vorsicht, dass sie nicht die Wollfaser selbst angreife. Durch das Entschweifsen verliert die Wolle 35 und die feinste 45% ihres Gewichts. Mittelst der gleichen Agentien werden auch gesponnene Wolle und Wollengewebe von dem beim Spinnen hineingebrachten Fett und von dem beim Weben angewandten Leim gereinigt. Bei Geweben geschieht diese Reinigung in der Walke. Die dabei angewandten Walkseifen, auf sehr verschiedene oft geheimgehaltene Weisen zusammengesetzt, bestehen alle nur aus Talgseifen, mit mehr oder weniger Soda, Kalkhydrat, Salmiak und geschlemmter Walkerde oder einer andern fettigen Thonart versetzt. Die aus diesen alkalischen Vorbereitungsbädern wohl ausgewaschene Wolle wird dann durch schweflichte Säure gebleicht. Wendet man diese in flüssiger Gestalt an, zu welchem Zweck man sie aus concentrirter Schwefelsäure und Sägespänen, besser gepulverter Holzkohle, bereitet, so werden auf 1 Theil Schwefelsäure gewöhnlich 8 bis 12 Theile Wasser vorgeschlagen, je nach Qualität und Färbung der Wolle. In diesem schweflichtsauren Wasser wird die Wollenwaare 24 bis 48 Stunden eingeweicht, öfters umgewendet, um gleichförmige Durchdringung zu befördern, und darauf wohl ausgewaschen.

Ueblicher ist die uralte Weise, wo man die gasförmige schweflichte Säure auf die feuchthineingebrachte Wollenwaare 12 bis 24 Stunden einwirken lässt, das sogenannte Schwefeln. Dieses geschieht durch Verbrennen von Schwefel in Schwefelkasten oder Schwefelkammern, welche bei gehöriger Einrichtung mit leicht zu regulirenden Luftzügen versehen sind, um während der Operation das Ausströmen des schweflichtsauren Gases durch Fugen und Spalten zu verhindern, und nach vollendeter Operation alles Gas wegzuführen, ehe Menschen hineintreten, um das gebleichte Zeug herauszunehmen.

Die Behandlung mit wässriger schweflichter Säure macht die Wolle

Digitized by Google

gleich weifs, aber weniger rauh und spröde und beeinträchtigt die Faser nicht; das Schwefeln aber kommt wohlfeiler zu stehen.

Diejenigen Wollenwaaren, welche weifs in den Handel kommen, stellt man gewöhnlich dadurch dem Auge noch ansprechender dar, dass man sie durch ein milchichtes Bad aus kaltem Wasser und feingeschlemmter Kreide durchzieht. Auch kohlensaures Zink und schwefelsaures Blei sind zu diesem Behufe versucht worden. Einen blauen Teint giebt ein Zusatz von Indigoniederschlag, abgeriebenem Berlinerblau u. s. w.

B) Das Bleichen der Seide ist eben so einfach.

Die rohe Seide ist theils weifs, theils gelb; sie ist mit einem Firniss überzogen, welcher dem Faden Elasticität und Steifigkeit giebt; es besteht derselbe aufser aus etwas Wachs und flüchtigem Oel, aus einer leimartigen Substanz, welche 23 bis 24% vom Gewicht der Seide ausmacht, im Wasser löslich ist, von Galläpfelaufguss gefällt wird, vom siedenden Weingeist kaum gelöst wird und wie eine thierische Materie fault. Die gelbe Seide enthält neben diesem Firniss noch einen Farbestoff harziger Natur, welcher im Wasser unauflöslich, wenig in kalten, mehr in erhitzten wässrigen Alkalien löslich ist, sich in heifser Seifenlösung reichlicher auflöst als in heifser Kalilösung, in Weingeist leicht löslich ist, durch Chlor, durch schweflichte Säure und in wenigen Tagen auch durch die Einwirkung von Licht, Luft und Feuchtigkeit entfärbt wird. — Aus diesem Verhalten der wegzuschaffenden Stoffe ergiebt sich das Bleichverfahren für Seide von selbst. Wird der den Faden bedeckende Firniss weggenommen (entschälen, *degommer*), so erhält die Seide erst Weichheit, Geschmeidigkeit und ihren eigenthümlichen Glanz. Dieses könnte schon durch Kochen in blofsem Wasser geschehen. Da man aber zu gleicher Zeit das gelbe Pigment der rohen Seide mit zu entfernen hat, muss Seifenlösung angewandt werden. Kali- und Natronlösungen, selbst sehr verdünnte, greifen leicht den Seidenfaden an und wirken doch nicht so reichlich pigmentauflösend wie Seife. Diese bewirkt vollkommene Entfärbung, wenn auf 100 Pfd. Seide 40 Pfd. Seife in 15 Eimern Flusswasser aufgelöst angewandt werden.

Weil der Seidenfaden überhaupt das Kochen nicht verträgt und schon durch Kochen in blofsem Wasser an seiner Oberfläche angegriffen, rauh und glanzlos wird, vermeidet man auch beim Entschälen das Sieden möglichst und bringt die Seide eine halbe Stunde vor beginnendem Sieden schon in das Seifenbad, und lässt sie dann noch eine Stunde kochen. Auch theilt man gewöhnlich dieses Seifenbad in ein ersteres stärkeres und ein zweites schwächeres und bringt nur das letztere zum Kochen. Ist die Seide zu dunklen Farben bestimmt, so genügt ein Entschälen mit 20 bis 25% Seife. Seide aber, welche weifs bleiben soll, wird nach dem Entschälen noch vollkommen gebleicht durch Schwefeln in der Schwefelkammer, in welche die Seide, wohl und gleichförmig mit Seifenwasser genetzt, eingebracht wird; oder durch Einlegen in die flüssige schweflichte Säure, wie bei der Wolle. Nach dem Schwefeln wird sie wohl ausgewaschen und durch ein warmes Seifenwasser gezogen, wo sie den schweflichten Geruch verliert und ihre Geschmeidigkeit wieder erhält. Etwas Orlean oder Indigopräcipitat diesem letzten Bade zugerührt, giebt den leichten röthlichen oder bläulichen Teint, den man für weifse Seide verlangt.

Soll aber gelber Seide der Farbestoff entzogen und der Firniss, also ihre natürliche Steifigkeit bewahrt werden, damit auch sie zu Flor, Blon-

Digitized by Google

den und andern solchen Geweben benutzt werden könne, wozu man sonst nur die schönste chinesische Seide, die von Natur blendend weifs ist, gebrauchen kann, so kann dieser Zweck durch nichts besser als mittelst Weingeist erreicht werden, welcher, wie oben gesagt, den Farbestoff löst und den thierischen Leim unberührt lässt. Zu diesem Zwecke hat Baumé angegeben, die Seide in einer Mischung von 32 Theilen Weingeist, von 36°, und 1 Theile Salzsäure 48 Stunden einzuweichen. Dieses Verfahren, bis jetzt nur wenig angewandt, ist keineswegs kostspielig, wenn man die mehrmals gebrauchte Flüssigkeit mit Kalk neutralisirt und durch Destillation einen grofsen Theil seines Weingeistes wieder gewinnt.

C) Wir erwähnen noch schliefslich des Bleichens des Strohs.

Die fabrikmäfsige Verarbeitung des Strohs zu Hüten und Geräthen und Putzartikeln hat sich von Italien aus über die Schweiz nach Deutschland u. s. w. verbreitet. Aufser einer richtigen Wahl des rohen Materials, welches durch besondere Cultur den Grad von Feinheit und Festigkeit erhalten muss, um zu feinen werthvollen Gegenständen zu dienen, ist das Bleichen des Strohs einer der Hauptpunkte in dieser, einen an sich geringen Stoff zu höchst werthvollen Handelsartikeln umarbeitenden Fabrikation. Das Stroh verträgt keine stark einwirkenden Bleichmittel. Durch kaustische Alkalien, welche viel färbende Materie ausziehen, wird in der Siedhitze der Bast des Strohs ganz aufgelöst und der Zusammenhang der Fasern zerstört.

Man hat daher die ältere Methode, das Stroh auf Art der Leinfaser der Einwirkung der Laugen, der Luft und des Lichts auszusetzen, verlassen. Die gewöhnliche Weise des Bleichens ist jetzt, dass man das Stroh längere Zeit, gewöhnlich 4 Wochen, in reinem fliefsenden Wasser liegen lässt oder auch in Gefäfsen in Wasser einweicht und dieses recht oft erneuert, auch wiederholt heifses Wasser übergiefst, dann einige Zeit der Luft aussetzt und endlich schwefelt. Doch wird auch auf diesem Wege das Stroh nie ganz entfärbt. Man kann es aber vollkommen bleichen, den Farbestoff und den Firniss, der es im natürlichen Zustande spröde und brüchig macht, wegschaffen und die Faser weifs, glänzend und geschmeidig erhalten durch ein von Kurrer in Augsburg angegebenes, etwas weitläufiges Verfahren, welches darin besteht, dass zuerst durch oft wiederholtes Einweichen in kochendem Wasser und schwachen Laugen alles Lösliche entfernt, dann das Stroh abwechselnd in sehr schwachen Chlorbädern und in schweflichter Säure behandelt, zuletzt ausgewaschen und an der Sonne getrocknet werden soll. *Ö—r.*

Bleichflüssigkeit, Bleichwasser. — Mit Bleichflüssigkeit bezeichnet man im Allgemeinen eine wässerige Auflösung eines Bleichsalzes, am gewöhnlichsten von Chlorkalk (s. Bleichkalk, flüssiger). Die Javelle'sche (*eau de Javelle*) und Labarraque'sche Bleichflüssigkeit sind Auflösungen von Bleichkali und Bleichnatron, die man erhält durch Sättigen einer sehr verdünnten Auflösung von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron mit Chlor, oder besser durch Fällung einer kalt bereiteten wässerigen Lösung von Bleichkalk mit kohlensaurem Kali oder Natron und Abfiltriren des gebildeten Niederschlags. Diese Flüssigkeiten besitzen die Eigenschaften des flüssigen Bleichkalks und dienen zu denselben Zwecken. — Unter Bleichwasser versteht man auch eine wässerige Lösung von Chlorgas. Siehe Chlorwasser.

J. L.

Digitized by Google

Bleichkalk, (Chlorkalk, unterchlorigsaurer Kalk, Bleichpulver, *Chlorure de Chaux, Chloride of lime, Bleaching powder*) wird das im Handel und den Gewerben wichtige, bleichende Product der Einwirkung des Chlors auf Kalkhydrat genannt. Es gehört seiner Entstehung und Natur nach zu den sogenannten Bleichsalzen und ist denselben in Bezug auf seine Zusammensetzung vollkommen analog. Die verschiedenen über seine Constitution aufgestellten Ansichten findet man in dem Artikel »Bleichsalze« weitläufig entwickelt.

Die Darstellung des Bleichkalks gründet sich auf die Eigenschaft des trocknen Kalkhydrats, langsam zugeleitetes Chlorgas kräftig und in bestimmten Verhältnissen zu absorbiren, und zerfällt demnach in 3 für sich bestehende Operationen, nämlich: 1) Darstellung des Kalkhydrats, 2) Entwicklung des erforderlichen Chlorgases, und 3) Absorption des letzteren durch jenes oder eigentliche Bleichkalkfabrikation im engern Sinne.

Die Auswahl der Kalksteine ist keineswegs gleichgültig; es müssen, wie schon aus Obigem hervorgeht, alle eisenschüssige, mergelartige d. h. thonhaltige und mit kohlensaurer Bittererde verunreinigte Kalksteine unbedingt verworfen werden. Nur die aus reinem kohlensauren Kalk bestehenden sind anwendbar. Kalkspath, der sich in Ganggebirgen in beträchtlicher Ausdehnung findet, Urkalk, körniger Kalkstein (Marmor) und einige Fluthkalke, wie Kreide u. a. m. sind am vorzüglichsten.

Die Umwandlung der Kalksteine in Kalkhydrat durch Brennen und Löschen der gebrannten Steine wird in den resp. Art. näher gelehrt werden, geschieht aber meistens und am zweckmäfsigsten in den Chlorkalkfabriken selbst. Da der gelöschte Kalk sich an der Luft schnell und fortdauernd durch Anziehen von Kohlensäure verändert und in demselben Maafse an seiner Fähigkeit Bleichkalk zu bilden verliert, so muss es als eine wesentliche Bedingung für das Gelingen der Operation angesehen werden, dass der Kalk unmittelbar vor seiner Verwendung gelöscht wurde. Die zum Löschen zu verwendende Wassermenge muss grade hinreichen, den Kalk in ein zartes Pulver, nicht aber wie beim Mörtelanmachen in einen Teig, zu verwandeln, weil alles Wasser, was mehr darin vorhanden ist, als Hydratwasser, die Bleichkalkbildung beeinträchtigt. Beim unvollkommenen Löschen bleiben gröfsere oder kleinere Stücken Kalkstein zurück, welche man durch Sieben vom eigentlichen Kalkhydrate trennt, eine Operation, die bei einiger Aufmerksamkeit auf die Leitung des Löschens und den Wasserzusatz unnöthig wird.

Chlorbereitung. Die Chlorbereitung geschieht entweder aus einem Gemisch vom besten Braunstein und Kochsalz, das mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, oder nur Salzsäure und Braunstein. Die letzte Methode ist unstreitig die einfachste und sicherste, setzt aber voraus, dass die Salzsäure zu billigen Preisen zu haben ist. In der Wahl des Braunsteins (siehe diesen Artikel) kann man nicht vorsichtig genug seyn, und muss man so viel als möglich auf eigentliches Mangansuperoxyd $= Mn O_2$ (Pyrolusit) bedacht seyn, und Beimischungen von $Mn_2 O_3$, $H_2 O$ (Manganit der Mineralogen) zu vermeiden suchen. Hat man aber selbst zuverlässiges Mangansuperoxyd, so muss man dennoch untersuchen, wieviel die erdigen Beimischungen desselben betragen, und dann stets auf 44 Gwthl. unvermischten Mangansuperoxyd 58 Gwthl. trockenes Kochsalz nehmen. Der Braunstein wird gröblich pulverisirt (ihn fein zu pulverisiren ist deshalb nachtheilig, weil er sich alsdann leicht zu einer von der Säure un-

Digitized by Google

durchdringlichen Lage auf dem Boden des Entwicklungsgefäfses absetzt) und mit dem Kochsalz gut gemischt, das Gemisch in einen geeigneten Gasentwickelungsapparat gebracht und hierauf mit der zur Zersetzung nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen. Da die Zersetzung nur mit verdünnter Schwefelsäure ausführbar ist, so ist es zweckmäfsig, so viel Schwefelsäure anzuwenden, dass sich wenigstens saures schwefelsaures Natron erzeugen kann. Daher auf 58 Gwthl. Kochsalzes 98 Gwthl. und aufserdem noch zur Zerlegung der Manganverbindung 49 Gwthl. zusammen also 147 Gwthl. Schwefelsäurehydrat (englisches Vitriolöl), das mit der doppelten Menge Wassers verdünnt wurde, anzuwenden ist.

Chlorhaltige Flüssigkeiten greifen metallisches Blei in dem Maafse an, als das sich bildende Chlorblei aufgelöst werden kann (Chlorblei ist in 30 Theilen reinen Wassers, etwas schwieriger in Salzsäure haltendem Wasser löslich). Bei Gegenwart von Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen wirken chlorhaltige Flüssigkeiten fast gar nicht auf Blei ein, indem bald eine unauflösliche Rinde von schwefelsaurem Bleioxyd sich auf das metallische Blei ablagert. Ebenso ist trockenes Chlorgas fast ohne Wirkung auf metallisches Blei; weshalb bleierne Gefäfse sich am geeignetsten zur Darstellung des Chlorgases aus obigem Gemische anwenden lassen, nur müssen sie durchaus aus Blei bestehen und nicht mit zinnhaltigem Loth verlöthet seyn. (Wie Blei mit Blei durch eine Wasserstoffgasflamme, deren Intensität durch Zuströmung von Luft gesteigert ist, gelöthet werden kann, ist im Artikel Blei angeführt.) Am geeignetsten ist hierzu ein bleierner zugewölbter Kessel (Taf. VI. Fig. 12), der (nach Graham) bei *b*, eine hinreichend weite Oeffnung hat, um das Gemisch aus Braunstein und Kochsalz bequem eintragen zu können, und welche durch einen bleiernen Deckel, der in eine Rinne einpasst, in die man etwas Schwefelsäure enthaltendes Wasser eingiefst, verschlossen werden kann. Durch den umgebogenen Sicherheitstrichter *c* giefst man die verdünnte Schwefelsäure ein; *f* ist ein hölzerner Rührer, mit einem luftdicht anliegenden Deckel *g* versehen, welcher Deckel in einer durch Wasser verschliefsbaren Rinne locker einpasst; *a* ist das Gasleitungsrohr, das ebenfalls durch Wasserverschluss luftdicht mit dem Apparat, so wie mit dem weiter nöthigen Fortleitungsrohr *h* verbunden ist. Der Kessel ist mit einem eisernen Mantel *m* versehen, in den man durch das Rohr *d* Dampf zum Erwärmen einleiten kann. *e* ist das Abflussrohr zum Entleeren des Kessels. Noch vortheilhafter würde es seyn, die Chlorbereitung in zwei getrennten Apparaten vorzunehmen, nämlich in dem einen erst das Salzsäuregas zu erzeugen und dieses dann in einen bleiernen Apparat zu leiten, in welchem sich der Braunstein mit verdünnter Schwefelsäure befindet. Dies heifst also, sich zur Darstellung des Chlors der Salzsäure und zwar eines Gemenges derselben mit Schwefelsäure zu bedienen.

Diese gesonderte Behandlung des Braunsteins und des Kochsalzes bietet den sehr beachtenswerthen Vortheil dar, dass das schwefelsaure Natron, welches als Rückstand im eisernen Cylinder bleibt, als neutrales und trocknes Salz in den Handel gebracht werden könnte.

Zur Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz (siehe Soda-Fabrikation) reicht 1 Aeq. Schwefelsäure auf 1 Aeq. Kochsalz vollkommen hin, allein bei der Chlorbereitung, wo verdünnte Schwefelsäure angewendet wird, muss, wenn alles Chlor gewonnen werden soll, die doppelte Menge Schwefelsäure angewendet werden. Man sieht also, dass 1 Aeq. Schwefelsäure,

Digitized by Google

bei Anwendung der Salzsäure zur Chlorbereitung erspart wird. Um diese Ersparung zu realisiren, ist es schlechterdings nöthig, dass nicht Salzsäure für sich, sondern ein Gemenge von Salzsäure und Schwefelsäure mit dem Braunstein zusammengebracht wird. Salzsäure zerlegt sich mit dem Braunstein in Wasser und Manganchlorid, das letztere, durch die Formel $Mn\,Cl_2 + Cl_2$ ausgedrückt, zerlegt sich bei Erhöhung der Temperatur in freies Chlor Cl_2 und in Manganchlorür $Mn\,Cl_2$, was die Hälfte des Chlors der Salzäure enthält. Diese Hälfte wird gewonnen, wenn der Salzsäure so viel Schwefelsäure zugesetzt wird, als zur Zerlegung des Manganchlorürs nöthig ist, also auf 44 Gwthl. Braunstein 49 Thl. Schwefelsäurehydrat und 85 Thl. Salzsäure von 22° B.

Anlagen zur Absorption des Chlors vom Kalkhydrate. Die Absorption des Chlors von Kalkhydrat kann auf zweierlei Art ausgeführt werden, nämlich in Töpfen oder in Kammern. Beim ersten Verfahren wählt man cylindrische Töpfe von Steinzeug, die ungefähr 1 Fuſs Durchmesser haben und so hoch sind, dass sie circa 10 Pfd. Kalkhydrat fassen können. In diese Töpfe reicht ein umgekehrter Trichter von Steinzeug hinab, dessen Rand zur Durchlassung des Gases nicht eben, sondern mit kleinen wellen- oder halbkreisförmigen Ein- und Ausbiegungen versehen ist. Um diesen Trichter schüttet man das Kalkhydrat locker ein, so dass der Topf davon beinahe ganz angefüllt wird, bedeckt denselben mit einem etwas überstehenden hölzernen Deckel, in dessen Mitte sich ein Loch zur Durchlassung des Trichterrohres befindet. An das Ende des Trichterrohrs ist eine 3 bis 4 Zoll tiefe (s. Fig. 12) Doppelhülse von Blei angekittet, um durch dieselbe ein bleiernes Gaszuleitungsrohr mit dem Trichter verbinden zu können. Solcher Töpfe beschickt man 20 bis 30 mit Kalkhydrat und stellt sie sämmtlich in einen gemauerten Behälter, in welchem sich öfters zu erneuerndes kaltes Wasser, bis zu den Handgriffen der Töpfe reichend, befindet, neben einander auf. Das aus dem Entwickelungsapparat austretende Chlor lässt man in die Mitte eines gehörig unterstützten, längs dieser Töpfe hinlaufenden Rohrs *h* (Fig. 12) eintreten, auf dem sich, ähnlich wie beim Verschluss der Oeffnungen im Rohre am Gaserzeuger selbst, Doppelhülsen von Blei befinden, so dass von diesen aus mit dem Trichter eines jeden Topfes ein Zuleitungsrohr (*h'* Fig. 12) in Verbindung gebracht werden kann. Die luftdichte Verschliefsung der Röhre geschieht hierbei, wie beim Hauptapparate, durch Eingiefsen von, etwas Schwefelsäure enthaltenden Wasser in die Hülsen. Das Chlorgas vertheilt sich in dem gemeinschaftlichen Rohre, so dass jedem Topf davon zugeführt wird. Es wird von dem Kalkhydrat sofort absorbirt, wobei sich nur wenig Wärme erzeugen kann, die dann stets durch das kalte Wasser des Bassins gemindert wird, so dass die Temperatur im Innern der Töpfe höchstens auf 35° R. steigen kann. So wie das Chlor vom Kalkhydrat absorbirt wird, wird auch Wasser frei, welches von dem erzeugten Chlorcalcium gebunden wird, wodurch der erzeugte Chlorkalk Zusammenhang oder Festigkeit erhält, ohne dass jedoch das weitere Eindringen des Chlors in das Kalkhydrat besonders erschwert würde. Tritt nun aber auch hier und da eine Stockung im weitern Eindringen des Chlors ein, so wird den übrigen Töpfen desto mehr Gas zugeführt u. s. w., so dass nicht leicht zu fürchten ist, dass das Chlor sich durch den Wasserverschluss einen Ausweg bahne. Sollte dies der Fall seyn, so müsten sofort einige Töpfe weggenommen und neue mit frischem Kalkhydrat beschickte Töpfe vorgelegt werden. Bei den übrigen Töpfen

Digitized by Google

kann man dann durch Einstechen mittelst eines runden hölzernen Stäbchens einige 2 — 3 Linien weite Löcher machen, durch welche das Gas von neuem zu dem noch vorhandenen Kalkhydrate gelangen kann. Es ist hierbei nicht zu fürchten, dass das Chlor bis über das Kalkhydrat hinaus vordringe, indem die Löcher nur da bleiben, wo der Kalk durch ausgeschiedenes Wasser bereits fest geworden ist, oben aber durch das Einfallen des lockern Kalkhydrats sich wieder verstopfen. Ist ein Topf bis oben hin mit festem Chlorkalk versehen, so muss er sofort mit einem neuen, mit lockerm Kalkhydrate angefüllten, vertauscht werden. Es ist indess ganz gleichgültig, ob die Bildung von festem Chlorkalk bis zur obersten Lage des Kalkhydrats eines Topfes fortgeschritten ist oder nicht; ja es ist gut, es bei keinem Topfe so weit kommen zu lassen, denn die erzeugte Schicht festen Chlorkalks lässt sich leicht vom lockern Kalkhydrat trennen, und aufserdem dient letzteres dem fertigen Produkte zur Bedeckung, so dass ein Verlust an Chlorgas bei dieser Methode nicht zu fürchten ist. Soll daher ein Topf entleert werden, so nimmt man ihn von dem Gasleitungsrohr (*h* und *k* Fig. 12) ab, verschliefst die Hülse *i* durch eine bleierne Kapsel, ähnlich wie die Oeffnung *b* am Gaserzeuger, entfernt zuerst die noch vorhandene Lage lockeren Kalkhydrats und stöfst hierauf den festen Chlorkalk mit dazu geeigneten hölzernen Geräthschaften mit der Vorsicht los, dass weder Topf noch Trichter Schaden leiden. Zuweilen sitzt der Chlorkalk so fest, dass das Losstofsen besondere Mühe macht und nur durch einen eisernen Meifsel ausgeführt werden kann; namentlich ist dies der Fall, wenn das Kalkhydrat mehr als 1 Atom Wasser enthält. Je fester er aber ist, desto besser seine Güte, vorausgesetzt, dass das Kalkhydrat nicht zu wasserhaltig war. Die Lage locker gebliebenen Kalkhydrats ist kaum etwas chlorhaltig und wird mit frischem Kalkhydrat vermischt zur nächsten Beschickung von Töpfen verwendet.

Der erhaltene feste Chlorkalk ist gewöhnlich von der Güte, dass er als das reine Kalkbleichsalz ($Ca\,Cl_2 + Ca\,O, Cl_2\,O + 2H_2\,O$ nach Berzelius) angesehen werden kann. Es enthalten daher 144,8 Gramme desselben 70 bis 71 Gramme Chlor, d. h. 1000 Grammen desselben 482 Grammen oder etwas mehr als 152 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Metres Barometerstand. Da indessen das Kalkhydrat nicht als chemisch rein anzusehen, ferner es schwierig ist, die ganz feste Schicht des Chlorkalks von der minderfesten und von dem fast chlorfreien Kalkhydrat genau zu sondern, so wird der Chlorgehalt des gewonnenen Chlorkalks immer geringhaltiger, als nach dieser Angabe ausfallen. Man sieht aber hieraus, dass es auf diesem Wege möglich ist, stets ein Fabrikat von 100 Litern Chlorgas in 1000 Grammen desselben zu erhalten, indem Chlorkalk von geringerem Gehalt mit stärkerm, und letzterer mit schwächerem etc. leicht so versetzt werden kann, dass stets ein Product von gewissem Gehalte an Chlor sich ergiebt, wovon weiter unten das Nähere. Da 74 Grammen Kalkhydrat höchstens 70,8 Grammen (oder 22,3 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Meter Druck) absorbiren und davon im glücklichsten Falle 144,8 Grammen des reinen Bleichsalzes abfallen, so ist hieraus zu ersehen, wieviel Töpfe à 10 Pfd. Kalkhydrat zu einem gegebenen Gemische aus Kochsalz, Braunstein und Schwefelsäure mindestens zu verwenden sind. Man habe z. B. 200 Pfd. Kochsalz und 152 Pfd. Braunstein zur Darstellung von Chlor verwendet, so müssen dazu wenigstenz 128 Pfd. Kalkhydrat, also 13 — 14 Töpfe, angewendet werden,

Digitized by Google

und werden davon 248 Pfd. besten, oder 376 Pfd. Chlorkalk, wovon 1000 Grammen 100 Liter Chlorgas enthalten, abfallen. Man wird aber gut thun, statt der 14 Töpfe, deren 20 anzuwenden oder wenigstens vorzurichten *).

Eingeführter ist das Verfahren, in Kammern die Absorbtion des Chlorgases vom Kalkhydrat auszuführen, nämlich letzteres in gemauerten Behältern (den Kammern) in zollhohe Lagen zu vertheilen und diesen Chlorgas zuzuleiten. Die Kammern werden zu dem Ende von guten Backsteinen, die durch einen Mörtel aus Harz und Theer verbunden sind, luftdicht und mit gewölbter Decke aufgeführt; die inneren Wände werden gut verspeist und wiederholt mit Kalkanstrich versehen, worauf sie unter oft zu erneuerndem Luftzutritt völlig austrocknen müssen, damit das Kalkhydrat der Tünchung Zeit und Gelegenheit hat, sich wenigstens auf der Oberfläche in kohlensauren Kalk umzuwandeln. Eine solche Kammer muss mit Eingang und gegenüberstehenden Lüftungsfenstern versehen seyn, welche luftdicht verschlossen werden können. Auf hölzernen Gerüsten, die so angebracht sind, dass ein Arbeiter sie beschicken kann, stellt man nun, von geschältem Weidenreisig geflochtene, Horden so dicht über einander auf, dass auf jeder Horde eine zollhohe, locker aufgeschüttelte Lage von Kalkhydrat angebracht werden kann. In die so beschickte, luftdicht verschlossene Kammer leitet man dann, von der Decke aus, Chlorgas, an einem oder mehreren Punkten, je nach der Gröfse der Kammer ein. Die Menge desselben richtet sich natürlich nach der Menge des Kalkhydrats, welches sich auf den Horden in der Kammer befindet, und ist dabei das oben angeführte Verhältniss der Materialien festzuhalten. Wie langsam auch das Chlorgas eingeleitet wird, so steigt die Temperatur der Kammer doch leicht über 30° R., weshalb es gut ist, wenn ein von aufsen zu beobachtendes Thermometer in der Kammer angebracht ist, um die Temperatur derselben beobachten zu können, damit das Zuleiten des Chlorgases nur immer in dem Maafse geschieht, dass die Temperatur im Innern der Kammer nicht viel über 30° R. steigt; hiervon allein hängt das gute Gelingen der Chlorkalkbildung in der Kammer ab.

Nachdem die nöthige Menge Chlor eingeleitet worden und die Temperatur der Kammer auf 14° R. herabgesunken ist, öffnet man dieselbe und lüftet sie so schnell als möglich aus, worauf zur Entleerung der Horden geschritten wird. Der Chlorkalk der Kammern ist selten so fest, als der Topfchlorkalk durch das freigewordene Hydratwasser zusammengesintert, daher auch gewöhnlich weifser von Farbe; hingegen ist er auch nie so mit Chlor gesättigt als letzterer, und überdies von den verschiedenen Horden von verschiedener Beschaffenheit, so dass oft eine Sortirung vorgenommen und der zu schwache Chlorkalk zum zweiten Male in die Kammer gebracht werden muss, und eine Mischung der Sorten hier unerlässlich ist. Das Mischen geschieht am zweckmäfsigsten in starken Fässern, indem dieselben mit ihrem Inhalte längere Zeit hin und her bewegt werden, wobei es gut ist, wenn sich mehrere gröfsere steinerne Kugeln im Fasse befinden, die eine Zerdrückung des zusammengeballten

*) Es muss bemerkt werden, dass, was die Ausbeute betrifft, hier das stöchiometrische Maximum gemeint ist. Diese höchste Ausbeute hängt von der Reinheit der Materialien, vorzüglich aber von der Reinheit des Braunsteins ab, auf welchen die Fabrikanten alle mögliche Aufmerksamkeit zu verwenden haben.

Digitized by Google

Chlorkalkes bewirken. Eine gleiche Mischung muss mit dem Topfchlorkalk vorgenommen werden.

Der so vermischte, geprüfte und nöthigenfalls versetzte und wiederum innig vermischte Chlorkalk wird in guten, mit weifsem Papier ausgekleideten Fässern fest eingestampft, die Fässer mit guten Böden verschlossen, letztere mit Gypsbrei ausgegossen und so in den Handel gebracht.

Ein guter trockener Chlorkalk des Handels muss folgende Eigenschaften besitzen: Er muss ein völlig weifses (der Topfchlorkalk so wie der Kammerchlorkalk sind anfangs nicht völlig weifs, werden es aber bald durch's Lagern) gleichförmiges Pulver darstellen, welches einen schwachen Geruch nach Chlor besitzt. An der Luft muss er nur langsam Feuchtigkeit anziehen, mit wenig Wasser sich leicht zu einem zarten Brei anrühren lassen und ohne bedeutenden Rückstand in 20 Theilen löslich seyn. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch und muss sich, entsprechend verdünnt, nach dem oben angeführten Chlorometer als hundertgrädig erweisen. Kostet nun 1 Ctr. 100grädigen Chlorkalks 20 fl. so ist 75grädiger nur 15 fl. werth u. s. w. Es gab Zeiten, wo Chlorkalk im Handel vorkam, der noch nicht 5grädig war und wovon also der Ctr. nicht 1 fl. werth seyn konnte. Freier Kalk ist dem Chlorkalk nöthig, dieser verhindert nämlich die leichtere Zersetzbarkeit durch die Luft. In der Auflösung bleibt derselbe gröfstentheils als Rückstand. *J. L.*

Bleichkalk, flüssiger. Obgleich die Darstellung des trockenen Bleichkalks namentlich in Töpfen mit gar keiner Schwierigkeit verknüpft ist, und aus gutem trockenem Chlorkalk stets leicht flüssiger (Bleichflüssigkeit) dargestellt werden kann, indem man 1 Pfd. des ersten mit 20, 50 bis 100 Pfd. Wasser nach und nach anrührt, so stellen sich manche Consumenten doch noch flüssigen Chlorkalk dadurch dar, dass sie 1½ Pfd. Kalkhydrat in wenigstens 40 Pfd. Wasser in einem hölzernen oder gläsernen Gefäfse aufrühren und dazu nun 100 Liter Chlorgas (aus 391 Grammen reinstem Braunstein und der entsprechenden Menge Kochsalz und Schwefelsäure, wie oben angeführt) mittelst einer bis auf 4 Zoll in die Kalkmilch eintauchenden, genügend weiten Glasröhre leiten. So lange das Zuleiten des Chlorgases geschieht, muss die Kalkmilch aufgerührt werden, damit die Absorption des Gases gut von statten geht. Das Glasrohr tiefer in die Kalkmilch einzuleiten ist deshalb nicht gut, weil sonst der Druck zu grofs wird und das Absperren mit Wasser wenigstens in den Gasentwickelungs-Apparaten nicht mehr in Anwendung gebracht werden könnte. Ueberhaupt hat die Darstellung des flüssigen Chlorkalks eben des Druckes wegen, dem das Gas bei seinem Einströmen in die Kalkmilch unterliegt, seine Lästigkeiten, und da die Flüssigkeit bald nach ihrer Darstellung verbraucht werden muss, so wäre es wohl viel rathsamer, stets nur trocknen, der Aufbewahrung fähigen Chlorkalk darzustellen u. s. w. Flüssiger Chlorkalk, der auf 1½ Pfd. Kalk 100 Liter Chlorgas enthält, ist, wie aus dem Obigen erhellt, 2 Pfunden hundertgrädigem Chlorkalk gleich zu setzen und würde daher die Flüssigkeit, wenn sie durch Zusatz von Wasser bis zu 100 Liter verdünnt wurde, in 1 Volum 10 Volumen chlorometrische Flüssigkeit zu entfärben im Stande seyn (siehe d. Art. Chlorometrie).

Wie bei der fabrikmäfsigen Gewinnung verschiedener Produkte überhaupt, so erreicht man auch bei der Fabrikation des Bleichkalks das

Digitized by Google

vorgesteckte Ziel, nämlich die vollständige Umwandlung des Kalkhydrats in Bleichsalz, niemals ganz. Aufserdem wird letzteres durch die atmosphärische Kohlensäure allmälig unter Chlorverlust und Bildung von kohlensaurem Kalke zersetzt. Vermöge der Concurrenz beider Umstände ist man daher stets über die Bleichkraft eines derartigen Fabrikats, d. h. seinen Gehalt an wahrem Bleichsalz, in Ungewissheit, und es liegt gleichmäfsig im Interesse des Fabrikanten und Consumenten, sich schnell und genau davon unterrichten zu können. Die verschiedenen Methoden der Prüfung des Bleichkalks sind in dem Artikel »Chlorometrie« nachzusehen.

Die Anwendung des Chlorkalks beruht auf seiner Eigenschaft durch Säuren und überhaupt bei gewissen Umständen unter Chlorentwickelung, welche ihrerseits eine Oxydation durch Wasserzersetzung bedingt, zerlegt zu werden. Das Entfärben der verschiedenen Gewebe und der Papiermasse, die Zerstörung von Miasmen, üblen Gerüchen etc., als die bedeutendsten Benutzungen des Chlorkalks müssen in den Artikeln »Bleichen« »Desinfection« etc nachgesehen werden. *M.*

Bleichpulver s. Bleichkalk.

Bleichsalze werden gewisse Verbindungen genannt, welche durch direkte Einwirkung des Chlors auf starke Basen, vorzugsweise auf Alkalien, Kalk etc. entstehen. Sie theilen sämmtlich die Eigenschaft vegetabilische Farbestoffe zu zerstören, d. h. zu bleichen, und sind aus dem metallischen Radikale, Sauerstoff und Chlor, zusammengesetzt. Ein Ueberschuss von Chlor in Auflösungen von Kali oder Natron gebracht, bewirkt eine Umwandlung der anfänglich gebildeten Bleichsalze in chlorsaure Salze; bei Anwendung von Kalk entsteht unter allen Umständen eine bleichende Verbindung, der sogenannte Bleichkalk.

Ueber die Art der Einwirkung des Chlors bei der Entstehung der Bleichsalze, worunter man im engern Sinne die gedachten Kali-, Natron- und Kalkverbindungen versteht, so wie über deren Zusammensetzung, hat man nach und nach verschiedene und zwar sehr abweichende Ansichten aufgestellt.

Anfangs glaubte man, beim Chlorkalk z. B. träte Aetzkalk und Chlor bei ihrer Berührung geradezu und ohne Weiteres zusammen. Berzelius zeigte aber bald darauf, auf den positiven Grund der Analogie mit der Einwirkung des Schwefels auf alkalische Laugen gestützt, dass die Bleichsalze wahrscheinlich eine eigenthümliche Säure des Chlors, die chlorige Säure Cl_2O_3, enthielten. Das Chlor würde hiernach den Kalk zerlegen, mit seinem Calcium Chlorcalcium, mit seinem Sauerstoff chlorige Säure bildend, welche letztere mit einem Aeq. Kalk zu chlorigsaurem Kalk zusammentritt, ganz so wie beim Kochen von Schwefel mit Aetzlauge Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali entsteht. Ob jene beiden Producte, das chlorigsaure Salz und das Chlormetall sich zusammen verbinden oder als mechanisches Gemenge Bleichsalz bilden, blieb vor der Hand unentschieden; nur so viel war gewiss, dass auf 3 At. Chlormetall 1 At. chlorigsaures Salz gebildet werden müsste.

Nach dieser Hypothese erklärte man die bleichende Eigenschaft des Chlorkalks durch Zersetzung des chlorigsauren Kalks in Chlorcalcium und Sauerstoff, Cl_2O_3, $CaO = Cl_2Ca + O_4$, so wie die Einwirkung der Säuren (Kohlensäure der Luft, Schwefelsäure u. s. w.) und der sauren Salze (doppelt schwefelsaures Kali), in Folge welcher aus Bleichkalk reines Chlor ausgeschieden wird, ohne dass eine Chlorverbindung im Rück-

Digitized by Google

stande bleibt, durch die Annahme, dass bei Gegenwart einer fremden Säure Chlorcalcium und chlorigsaurer Kalk zerlegt würden, dass sich das Calcium des Chlorcalciums auf Kosten des Sauerstoffs der chlorigen Säure oxydire, wodurch das Chlor desselben, so wie das Chlor der chlorigen Säure in Freiheit gesetzt werde. Die Zersetzung des Kalis, des Kalks durch Chlor wurde hiernach als eine unbezweifelbare Thatsache angesehen, nur blieb man über die Zusammensetzung der Oxydationsstufe des Chlors in Ungewissheit; die Annahme der chlorigen Säure, $Cl_2 O_3$, war hypothetisch.

Nach Balard's Entdeckung der unterchlorigen Säure, $Cl_2 O$, änderte sich die herrschende Ansicht über die Constitution der Bleichsalze in Beziehung auf die Zusammensetzung der entstehenden Oxydationsstufe des Chlors. Diese Säure, ebenfalls bleichender Natur, im isolirten Zustande bekannt und bestätigt, wird von Kalkhydrat und ätzenden Alkalien unter Entstehung von bleichenden Verbindungen absorbirt. Man glaubte nach diesem Verhalten die Annahme hinreichend begründet, dass die Bleichsalze nicht die hypothetische chlorige Säure, sondern unterchlorige Säure enthielten.

Die unterchlorige Säure enthält gleiche Aequivalente Chlor und Sauerstoff, in den Bleichsalzen ist sie mit 1 Aeq. Basis vereinigt. Wenn Chlor z. B. mit Kalk zusammentritt, so wird 1 Aeq. Kalk zerlegt in Chlorcalcium und unterchlorige Säure, die mit einem anderen Aeq. Kalk sich verbindet. Der Bleichkalk enthält hiernach:

$Cl_2 O + Ca O =$ unterchlorigsauren Kalk
$Cl_2 + Ca =$ Chlorcalcium.

In Summa haben wir in seiner Auflösung eine gleiche Anzahl von Aequivalenten Chlor, Sauerstoff und Calcium oder von Chlor und Kalk.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Existenz der unterchlorigen Säure in diesen Salzen nicht erwiesen ist und dass Kalk, Natron und Kali fähig sind durch Aufnahme von Sauerstoff in Hyperoxyde überzugehen, stellte in der neueren Zeit Millon die Ansicht auf, dass diese Salze Verbindungen seyen, ähnlich den Hyperoxyden ihrer Basen, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Chlor mit dem sie sich vereinigen, an die Stelle des Sauerstoffs tritt, durch dessen Aufnahme sie zu Hyperoxyden werden, dass mithin der Sauerstoff, der die Oxyde in Hyperoxyde verwandelt, vertreten werde durch ein Aeq. Chlor. — Der Bleichkalk wäre hiernach, nicht wie man bis jetzt annahm, ein Gemenge von Chlorcalcium mit unterchlorigsaurem Kalk, sondern ein eigentlicher Chlorkalk, entstanden durch directe Verbindung des Kalks mit Chlor.

Schwerlich würde diese Ansicht, nach der wohlbewiesenen Existenz der unterchlorigen Säure und nach ihrem bekannten Verhalten, als etwas mehr als eine neue, nicht sehr wahrscheinliche Vorstellungsweise angesehen worden seyn, wenn Millon zur Stütze derselben nicht folgende Erfahrung als erweisende Thatsache geltend gemacht hätte. Die Hyperoxyde des Kaliums und Natriums haben nämlich eine ungleiche Zusammensetzung; das erstere enthält auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Sauerstoff, das letztere, nach Millon, (und zwar den Versuchen von Thénard und Gay-Lussac entgegen, nach denen das Natriumhyperoxyd auf 2 Natrium 3 At. Sauerstoff enthält [*Recherches physico-chimiq. Tom I. p.* 152]), auf 1 Aeq. Natron nur 1 Aeq. Sauerstoff, das eine ist $KO + 2\,O$, das andere $NaO + O$. Wenn nun bei der Bildung der Bleichsalze Verbindungen entstehen, die ihren Hyperoxyden ent-

Digitized by Google

sprechen, so müsste das Bleichkali doppelt so viel Chlor binden wie das Bleichnatron, weil es in seinem Hyperoxyde doppelt so viel Sauerstoff aufnimmt. Millon behauptet in der That, dass dies der Fall sey; seine Angabe ist indessen durch keine Zahlenresultate verbürgt.

Aus genauen analytischen Versuchen von Detmer (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVIII. S.* 31) geht hervor, dass das Natron, wenn es mit Chlor gesättigt wird, ein Aeq. Chlor aufnimmt, in der Art also, dass man das Bleichnatron betrachten kann als einen dem Natriumhyperoxyde ähnlich zusammengesetzten Körper, $NaO + Cl_2$, oder als ein Gemenge von unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium:

$$\left.\begin{matrix} Cl_2\,O + Na\,O \\ Cl_2 \quad + Na \end{matrix}\right\} = \left\{ 2\,Cl_2 + 2\,NaO. \right.$$

Detmer fand nämlich in 100 Thl. der Verbindung:

	gefunden.				At.	berechnet.
Natron ...	47,88 .	45,26 .	46,81 .	44,76 .	1 .	46,91
Chlor	52.12 .	54,74	53,19 .	55,24 .	1 .	53,09
	100,00 .	100,00 .	100,00 .	100,00 .	. .	100,00

Bei der Untersuchung des Bleichkalis ergab sich indessen die den Behauptungen von Millon widersprechende Thatsache, dass 1 Aeq. Kali nicht 4 At. Chlor aufnimmt, um eine dem Kaliumhyperoxyde ähnliche Verbindung zu bilden, sondern nur nahe zu 3 At. Chlor. Es ist also das Bleichkali dem Hyperoxyd in seiner Zusammensetzung nicht ähnlich.

Die Thatsache, dass das kohlensaure Kali in seiner wässerigen verdünnten Lösung sich gegen Chlor anders verhält, wie kohlensaures Natron, dass es also mehr Chlor aufnimmt, als dies geschehen sollte, wenn es sich damit in Chlorkalium und unterchlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten umsetzen würde, findet ihre Erklärung einfach in der Verwandtschaft der Kohlensäure zum Kali, denn Aetzkali verhält sich gegen Chlor gerade wie kohlensaures Natron, d. h., es nimmt 1 Aeq. Aetzkali, nach den Versuchen von Detmer nicht mehr als 1 Aeq. Chlor auf.

Sättigt man eine Auflösung von kohlensaurem Kali mit Chlorgas, so verwandelt sich ersteres bekanntlich in doppeltkohlensaures Salz und die Flüssigkeit färbt sich von dem Augenblicke an gelb, wo alles Kali in doppelt kohlensaures Salz übergegangen ist.

Es ist klar, dass das Kali des kohlensauren Kalis zerlegt worden ist; nehmen wir an, in Chlorkalium und freie unterchlorige Säure, so ist gewiss, dass die abgeschiedene Kohlensäure und die unterchlorige Säure sich in das vorhandene kohlensaure Kali theilen werden; es wird sich unterchlorigsaures Kali und doppelt kohlensaures Kali bilden, bei weiterem Einleiten von Chlorgas wird Kohlensäure frei werden, welche durch ihre blofse Gegenwart eine gewisse Quantität unterchlorige Säure hindert, eine Verbindung mit dem Kali einzugehen, d. h. es wird sich in der Flüssigkeit freie unterchlorige Säure befinden und erstere muss sich in diesem Zeitpunkte gelb färben. Diese Zerlegung des doppeltkohlensauren Kalis in Chlorkalium, unterchlorigsaures Kali und freie unterchlorige Säure geht so fort, bis zuletzt alle Kohlensäure ausgetrieben ist; die Flüssigkeit wird aber stets eine gewisse Menge unterchloriger Säure in freiem Zustande enthalten.

Digitized by Google

Bei dem kohlensauren Natron ist die Verwandtschaft der Kohlensäure nicht kräftig genug, um die gebildete unterchlorige Säure zu hindern, eine Verbindung mit dem Natron einzugehen, d. h. seine Kohlensäure vollständig auszutreiben; es wird also keine unterchlorige Säure frei in der Flüssigkeit gelöst bleiben.

Es ist klar, dass wenn das Kali des kohlensauren Kalis fähig ist durch Chlor zersetzt zu werden, dass das Kali des unterchlorigsauren Kalis eine ganz ähnliche Zersetzungsweise erfahren kann, so dass beim Sättigen des letzteren mit Chlorgas eine gewisse Menge unterchlorige Säure wird abgeschieden werden können, bis zuletzt die Masse derselben eine weitere Zersetzung des Kalis hindert, in der Art z. B., dass man in einer solchen Flüssigkeit, neben Chlorkalium doppelt unterchlorigsaures Kali haben könnte.

Bekanntlich lässt sich das Bleichkali auch durch Sättigen einer Auflösung von essigsaurem Kali mit Chlorgas darstellen (*J. L. in Poggend. Ann. Bd. XV. S.* 541). Eine Auflösung von essigsaurem Kali absorbirt eine aufserordentlich grofse Menge Chlor und nimmt den Geruch und alle Eigenschaften der unterchlorigen Säure an, d. h. sie bleicht, riecht nicht nach Chlor, sondern nach unterchloriger Säure und ist tief gelb gefärbt. Setzt man freie Essigsäure oder eine Mineralsäure zu, so entwickelt sich unter Aufbrausen Chlorgas. Es ist hier offenbar das Kali des essigsauren Kalis von dem Chlor zerlegt worden, unter Bildung von Chlorkalium, unterchloriger Säure und Essigsäure, die sich in das noch übrige Kali theilten, d. h. eine Portion von beiden ist gebunden worden; eine andere Portion ist frei in der Flüssigkeit vorhanden.

Eine Auflösung von ätzendem Kali verhält sich, wie schon oben erwähnt, gegen Chlor gerade wie kohlensaures Natron, insofern, nach den Versuchen von Detmer, beide auf 1 Aeq. des Metalloxyds nur 1 Aeq. Chlor aufnehmen. Die Ansicht von Millon ist also hierdurch widerlegt. *J. L.*

Bleichwasser s. Bleichflüssigkeit.

Blende (*Zinc sulfuré. — Sulphuret of Zinc*). Ein Mineral, dessen Krystalle dem regulären Systeme angehören. Massig ist es meist krystallinisch-blätterig, seltener derb oder strahlig-faserig und mit nierenförmiger Aufsenfläche. Diamantglänzend; meist schwarzbraun, braun, hyacinthroth bis gelb, seltener spargel- und ölgrün; härter als Kalkspath; specif. Gewicht = 4,071. Strich röthlich-bräunlich bis grünlich-weifs. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, die Kohle mit Zinkoxyd beschlagend. Zusammensetzung = Zn S. Es findet sich auf Lagern und Gängen im älteren und neueren Gebirge, oft von Bleiglanz, Kupfer- und Eisenkies, Kalkspath, Schwerspath, Quarz etc. begleitet: auf dem Harz, in Sachsen, Böhmen, Schlesien, Baden, Nassau, Ungarn, Schweden etc. Die Blende einiger Fundorte enthält Schwefelcadmium, so namentlich die strahlige Blende von Przibram in Böhmen 3 — 5 pCt. — Die Blende kann auf Zink benutzt werden, erfordert aber ein starkes und anhaltendes Rösten. *R.*

Blick s. Abtreiben.

Blitz. Der Blitz ist, wie zuerst Franklin im Jahre 1752 experimentell nachgewiesen hat, nichts Anderes, als ein sehr starker elektrischer Funke zwischen einer mit Elektricität beladenen Gewitterwolke und irgend einem benachbarten Leiter, der ein Gegenstand an der Ober-

Digitized by Google

fläche der Erde, ein Berg oder selbst eine Wolke seyn kann. Er unterscheidet sich vom elektrischen Funken eines geladenen Conductors nur im Grade der Stärke. Ueber die Wirkungen des Blitzes siehe Luftelektricität. *B.*

Blitzröhren (Fulgurit; Blitzsinter. — *Tube fulminaire. Vitreous Tubes*) nennt man röhrenförmige, sich oft ästig verzweigende Anfrittungen von Quarzkörnern, die zuweilen eine Länge von mehren Fufsen und einen Durchmesser von 11″ haben, meist aber nur einige Fufse lang und von sehr geringem Durchmesser sind. Nach Innen sind sie oft glatt und glänzend, äufserlich stets rauh und meist mit zackigen Hervorragungen versehen. Man findet sie in sandigen Hügeln und leitet ihren Ursprung von der Wirkung eines Blitzstrahles ab, was jedoch nur wenig oder gar nicht historisch begründet ist; vielmehr scheinen sie, anderen röhrenartigen Concretionen in sandigem Terrain analog, d. i. durch an Wurzelwerk etc. herabrinnendes Wasser, nach und nach entstanden zu seyn. *R.*

Blitzsinter s. Blitzröhren.

Blödit ist ein massiges Mineral, das, nach John, aus 36,66 schwefelsaurer Magnesia, 33,34 schwefelsaurem Natron, 22,0 Wasser und Spuren von schwefelsaurem Manganoxydul und Chlornatrium besteht und ein blofses Salzgemenge zu seyn scheint. Man hat es mit Anhydrit und Polyhalit zu Ischl in Oberösterreich vorgefunden. *R.*

Blumen. — Farbe derselben. S. Blau der Blätter — Gelb der Blumen — Blattgrün — Blattgelb — Blattroth.

Blumen — Blüthen (*Flores*) wurden sonst manche Sublimate genannt, welche man in Gestalt von lockeren, zarten, dendritischen oder blumenkohlähnlichen Anflügen erhielt. Ihrer chemischen Natur nach waren die sogenannten Blumen jedoch äufserst verschieden, wie die Aufzählung derselben zeigt: Antimonblumen (*Flores Antimonii*, Antimonoxyd); Arsenikblumen (arsenige Säure); Benzoëblumen (*Fl. Benzoës*, sublimirte Benzoësäure); Kupferblüthe (*Fl. Cupri*, Kupferoxyd); Kupfersalmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci Veneris*, sublimirtes salzsaures Kupferoxydammoniak); Grünspanblumen (*Fl. viride Aeris*, destillirter Grünspan, neutrales essigsaures Kupferoxyd); Salmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci*, sublimirter Salmiak); Eisensalmiakblumen (*Fl. Salis Ammoniaci martiales*, sublimirtes Gemenge von Salmiak und Eisenchlorid); Schwefelblumen (*Fl. Sulphuris*, sublimirter Schwefel); Zinkblumen (*Fl. Zinci*, Zinkoxyd). *J. L.*

Blut der warmblütigen Thiere. Das Blut des Menschen, der Säugethiere und Vögel stellt eine dickliche, schwach klebrige, rothe, undurchsichtige Flüssigkeit dar, von 1,0527 bis 1,057 spec. Gewicht bei 15°, von salzigem, fadem Geschmacke und schwachem, eigenthümlichem Geruche. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht es aus kleinen, sehr zahlreichen, rundlichen Körperchen (*globuli sanguinis*), die in einer wasserhellen oder schwach gelblichen Flüssigkeit (Blutflüssigkeit, *liquor sanguinis*, *plasma*, *serum*) schwimmen. Die Blutkörperchen stellen platte, kleine Scheiben dar, an denen man einen minder durchsichtigen Theil, den Rand, wahrnimmt, unter dem Vergröfserungsglase sind sie blafs durchsichtig, nicht roth, sondern nur etwas dunkler, als das

Digitized by Google

sie umgebende Medium. Neben diesen Blutkörperchen beobachtet man in der Blutflüssigkeit, wiewohl in geringerer Anzahl, deutlich begrenzte, rundliche, unregelmäfsige, zuweilen längliche Körperchen von körnigem Ansehen, die man als Lymphkörperchen bezeichnet hat.

Aus der Circulation genommen, erleidet das Blut binnen kurzer Zeit eine Veränderung, es gerinnt. Das geronnene Blut stellt anfänglich eine gallertartige Masse dar, die sich nach und nach zusammenzieht, sie trennt sich in eine Flüssigkeit von schwach gelblicher, zuweilen grünlicher Farbe, das Blutwasser, Blutserum, Serum, meistens klar, oder schwach getrübt, milchig, von alkalischer Reaction und salzigem Geschmacke.

Bei Blut von gesunden Individuen tritt das Gerinnen unter allen Umständen ein, gleichgültig, ob es in der Temperatur, die es im lebenden Körper besafs, bei gewöhnlicher oder in höherer Temperatur, im lufterfüllten oder im luftleeren Raume sich selbst überlassen wird.

Vermischt man ungeronnenes Blut mit reinem Wasser, so ändern die Blutkörperchen schnell ihre Form und lösen sich scheinbar zu einer rothen Flüssigkeit, welche übrigens in Masse niemals klar und durchsichtig ist; im Serum des geronnenen Blutes halten sie sich hingegen unverändert, sie behalten ebenfalls ihre Form, wenn man das Blut mit gewissen Salzauflösungen vermischt. Vermischt man Blut mit dem achtfachen Volum einer gesättigten Auflösung von Glaubersalz, so wird das Gerinnen aufgehalten. Die Flüssigkeit trennt sich in einen Absatz, der die ungeänderten Blutkörperchen enthält, und in eine klare darüberschwimmende Flüssigkeit, die man davon abfiltriren kann.

Die nähere Betrachtung der Hauptbestandtheile des Blutes giebt über dieses Verhalten Aufschluss.

Die Hauptbestandtheile des Blutes sind *Fibrin* und *Albumin*; beide befinden sich im lebenden Körper in Auflösung. In dieser Flüssigkeit schwimmen im aufgeschlämmten Zustande die Blutkörperchen, denen es seine Farbe verdankt.

Das Gerinnen des Blutes beruht auf einer Abscheidung des Fibrins, es trennt sich von der Flüssigkeit in Gestalt einer Gallerte oder eines Netzwerks von unendlich feinen, farblosen, undurchsichtigen Fäden, welche die Blutkörperchen einschliefsen. Dies ist der Blutkuchen.

Wenn das Blut vor dem Gerinnen gepeitscht und geschlagen wird, so bildet sich kein Blutkuchen, obwohl die Abscheidung des Fibrins in keiner Weise hierdurch aufgehalten wird, allein die feinen Faden desselben werden zerrissen und zertheilt, sie werden gehindert, sich zu einem Netzwerke zu vereinigen, sie kleben zu gröberen, elastischen, weichen Massen zusammen, während die Blutkörperchen in dem Serum schwimmend bleiben.

Die Ursache des Gerinnens kann demnach auf diesem mechanischen Wege hinweggenommen und das Fibrin dargestellt werden.

Nähere Betrachtung der Hauptbestandtheile des Blutes.

Mit *Albumin* bezeichnet man den Hauptbestandtheil des Serums; aufser im Blute, findet sich Albumin in vielen thierischen Flüssigkeiten, es macht den Hauptbestandtheil des Eiweifses und Eigelbes aus, das letztere verdankt seine Farbe einem beigemischten fetten, gelben Oel (Eieröl).

Allen Flüssigkeiten, welche Albumin in einer gewissen Menge gelöst enthalten, ertheilt diese Materie die Eigenschaft, wenn sie über 60° C.

Digitized by Google

erhitzt werden, zu einer festen, elastischen Masse zu gerinnen, wobei man keine Art von Gasentwicklung bemerkt. Die Flüssigkeiten, denen diese Eigenschaft zukommt, besitzen eine alkalische Reaction und enthalten stets mehr oder weniger neutrale Salze, Kochsalz, kohlensaures Natro n. s. w., von denen sich das Albumin nicht trennen lässt, ohne seine Eigenschaften einzubüfsen. Die Eigenschaften des reinen Albumins sind so gut wie unbekannt; Alles, was man darüber weifs, bezieht sich auf das Verhalten des Blutserums und des Eiweifses.

Eigenschaften des Blutserums. Das Blutserum lässt sich mit allen Salzen mit alkalischer Basis ohne Veränderung vermischen; durch Sublimatauflösung oder Zusatz von Alkohol wird es in dicken Massen gefällt; wird es mit einer Mineralsäure versetzt bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction, so bleibt es klar, bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Pyro- und Metaphosphorsäure, entstehen aber dicke, weifse, zusammenhängende Niederschläge, welche Verbindungen sind von Albumin mit Säuren; sie sind ausgezeichnet durch ihre Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, mit Wasser von der überschüssigen Säure befreit, lösen sie sich leicht in reinem Wasser.

Essigsäure und Phosphorsäure machen von diesem Verhalten eine bemerkenswerthe Ausnahme, es entsteht entweder in verdünnten Auflösungen kein Niederschlag, oder es bildet sich bei concentrirten Säuren eine durchsichtige Gallerte, die sich bei Zusatz von Wasser leicht löst.

Reines Albumin ist an und für sich unlöslich im Wasser, in dem Serum und im Eiweifs verdankt es seine Löslichkeit und Mischbarkeit mit Wasser dem Natron, mit dem es vereinigt ist, so wie der Gegenwart von alkalischen Salzen mit alkalischer Basis, von denen es bei einiger Concentration ebenfalls in den löslichen Zustand versetzt wird.

Wird das Blutserum mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt, so entsteht essigsaures oder schwefelsaures Natron, welche das ausgeschiedene reine Albumin gelöst erhalten; verdünnt man aber diese Flüssigkeit mit 100 — 200 Theilen Wasser, so entsteht ein Niederschlag in weifsen, rundlichen Flocken, der sich in der Ruhe vollkommen absetzt. Dieser Niederschlag enthält, ausgewaschen, nichts von der Säure zurück, es ist Albumin in reinem Zustande.

Ganz den nämlichen Körper erhält man, wenn Eiweifs mit 2—300 Thl. Wasser wohl vermischt, filtrirt und alsdann, bis zum Verschwinden der Alkalinität, sehr verdünnte Essigsäure zugesetzt wird, bis die Flüssigkeit trübe und milchähnlich geworden ist; in der Ruhe setzt sich, wie beim Serum, der Niederschlag ab, durch Abfiltriren und Waschen wird er rein erhalten.

Beide Niederschläge von reinem Albumin aus Blutserum oder Eiweifs, lassen sich mit grofser Leichtigkeit in den löslichen Zustand zurück versetzen durch reines oder kohlensaures Natron. Wird der Ueberschuss von Alkali mit Essigsäure hinweggenommen, so hat man eine Auflösung, die sich genau so verhält, wie das Serum selbst, welche in der Hitze gerinnt und, mit Alkohol, Quecksilbersublimat, Säuren vermischt, weifse Niederschläge bildet.

Aber nicht blofs die genannten Alkalien, sondern auch völlig neutrale Salze, und namentlich Salpeter, versetzen das reine Albumin in den löslichen Zustand zurück. Wird es feucht in der Form eines dicken Rahms mit etwas Salpeter versetzt, so wird die Mischung in einigen Augenblicken durchscheinend gallertartig, setzt man etwas mehr Salpeter-

Digitized by Google

lösung zu, so entsteht nach 24 Stunden eine vollkommen flüssige Lösung, die beim Erhitzen zu einer festen Masse gerinnt (P. Denis), mit vielem Wasser verdünnt, schlägt sich das Albumin aus der Salpeterlösung wieder nieder.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die fremden Neutralsalze im Blutserum, mit dem Natron an der Löslichkeit und Mischbarkeit des Albumins einen gewissen Antheil halten; wird das freie Alkali mit Schwefel- oder Essigsäure neutralisirt, so entsteht schwefelsaures oder essigsaures Natron, welche im concentrirteren Zustande das Albumin gelöst behielten, eine Eigenschaft, die sie beim Verdünnen mit Wasser verlieren, in der Art, dass das Albumin sich abscheidet.

Das reine Albumin löst sich leicht in Essigsäure und verdünnter Phosphorsäure (P. Denis). Man kann das reine Albumin in gröfster Menge aus Blutserum erhalten, was man in flachen Gefäfsen in gelinder Wärme zur Trockne gebracht hat. Feingepulvert und mit Wasser übergossen, löst sich dieses Pulver, an einem warmen Orte stehend, völlig wieder auf; wird es aber auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen, so bleibt ein gallertartiger Rückstand, der sich nicht mehr löst; es ist reines Albumin, was beim Einäschern keine alkalisch reagirende Asche, überhaupt kein lösliches Salz, sondern nur eine kleine Menge phosphorsauren Kalk hinterlässt.

Das Wasser nahm bei diesem Auswaschen offenbar die löslichen Salze zuerst hinweg, mit deren Hülfe sich das Albumin in Auflösung erhielt. Wird das Waschwasser in der That mit dem Rückstande auf dem Filter wieder zusammengebracht, so löst er sich völlig wieder auf zu einer in der Wärme coagulirenden Flüssigkeit. Das Waschwasser selbst coagulirt beim Kochen nicht, beim Verdampfen bildet sich auf seiner Oberfläche eine durchsichtige Haut, wie beim Verdampfen von aufgelöstem Casein; eingetrocknet und geglüht giebt es eine stark alkalische Asche, welche schwefelsaure Salze und Chlormetalle enthält (Scherer).

Verdampft man Serum oder Eiweifs in einem blanken Silbergefäfse, so schwärzen sich die Wände durch einen Ueberzug von Schwefelsilber. Schwefel in nicht oxydirtem Zustande ist einer der Bestandtheile des reinen Albumin. Beim Erhitzen und Gerinnen des Blutserums oder Eiweifses bemerkt man einen schwachen, wiewohl deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, was von Schwefelnatrium herrührt, welches in der wässrigen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Blutserum zu kaustischen Alkalien. Wird es mit etwas Aetzkali oder Natron versetzt, so kann die Mischung zum Sieden erhitzt werden ohne Gerinnung, sie verhält sich ganz wie der in kaltem Wasser lösliche Theil des eingetrockneten Serums; an der Luft abgedampft, bildet sich nämlich auf der Oberfläche eine Haut, ähnlich wie bei der Milch, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie durchsichtig oder durchscheinend, farblos oder schwach gelblich ist. Wird diese Haut hinweggenommen, so entsteht bei weiterem Abdampfen eine neue.

Die eben erwähnte Veränderung des Albumins, in dem mit kaustischen Alkalien versetzten Serum, findet beim Abdampfen nur an der Oberfläche Statt, wo sich Luft und Flüssigkeit berühren; es scheint, als ob der Sauerstoff der Luft hierbei eine Rolle übernehme. Die trocknen Häute aus Blutserum besitzen genau die nämliche Zusammensetzung wie die Haut, welche sich auf der Milch bildet. Scherer.

Digitized by Google

Kohlensaures Natron dem Blutserum zugesetzt, verhindert ebenfalls sein Gerinnen in der Wärme, zum Sieden erhitzt, entwickelt diese Mischung kohlensaures Gas.

Frisches klares Serum mit Sauerstoffgas in Berührung nimmt davon in 8 Tagen ¼ seines Volumens an Sauerstoff auf, wobei sich keine Kohlensäure bildet. Auch in diesem Falle überzieht sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit einem festen Häutchen.

Kohlensaures Gas hingegen wird von Serum in Menge aufgenommen. Frisches klares Serum von Menschenblut absorbirte in 18 Stunden etwas mehr, wie sein gleiches Volumen kohlensaures Gas (Dr. Jones). (100 Volumina absorbirten 107 Vol. Kohlensäure, sehr nahe die nämliche Menge, wie reines Wasser.) Es geht hieraus hervor, dass das Serum von Menschenblut kein freies kohlensaures Gas enthalten kann, es würde sonst weniger Kohlensäure haben absorbiren müssen.

Serum von Ochsenblut nimmt im kohlensauren Gase sein doppeltes Volum an Kohlensäure auf; beim Zusatz von Essigsäure wird die Hälfte darin unter Aufbrausen wieder entwickelt; die andere Hälfte bleibt in der sauren Flüssigkeit gelöst. [100 Vol. klares Serum absorbirten 206 Vol. Kohlensäure, bei Zusatz von 50 Vol. Essigsäure wurden 96,5 Vol. wieder gasförmig abgeschieden (Dr. Scherer).]

Es ist klar, dass das Serum von Ochsenblut Alkali enthalten muss, was nur theilweise mit Kohlensäure gesättigt ist, es könnte sonst die Fähigkeit nicht haben, mehr wie sein Volumen Kohlensäure aufzunehmen.

Geronnenes, coagulirtes Albumin heifst im Allgemeinen die besondere Modification, in welche das reine Albumin oder das Albumin im Serum und im Eiweifs, durch Einwirkung einer höhern Temperatur versetzt wird.

Flüssigkeiten, welche, wie das Serum, etwa 8 Proc. Albumin enthalten, oder die daran noch reicher sind, wie das Eiweifs, gestehen beim Erwärmen über 60° zu einer undurchsichtigen, weifsen, festen Masse; enthalten sie weniger Albumin, so tritt erst bei 70° bis 75° Gerinnung ein, und in sehr verdünnten Lösungen trennt sich das coagulirte Albumin erst beim lange fortgesetzten Kochen oder beim Abdampfen von der Flüssigkeit. Das durch Wärme coagulirte Albumin, wir wollen es mit gekochtem Albumin bezeichnen, ist in kaltem Wasser eben so unlöslich, wie das reine Albumin, es unterscheidet sich wesentlich von dem letztern durch seine Unfähigkeit, mittelst neutraler Salpeterlösung wieder in den löslichen Zustand übergeführt zu werden. Diese Eigenschaft, welche dem reinen Albumin zukommt, verliert dieses ebenfalls beim Sieden mit Wasser. Das gekochte Albumin aus Serum verliert beim Austrocknen nahe an 90 Proc. Wasser, und schwindet zu einer harten, spröden, blassgelben, durchscheinenden Masse zusammen, welche dem arabischen Gummi ähnlich ist, es weicht in kaltem Wasser langsam wieder auf, ohne sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen; es ist in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen nicht löslich, die beiden ersteren entziehen ihm aber fette Substanzen, welche im Serum sich gelöst befanden. Durch anhaltendes Sieden, namentlich im Papinianischen Topfe, wird es nach und nach zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst, welche keine Eigenschaften des Albumins mehr zeigt, und beim Abdampfen zu einer gelblichen Masse eintrocknet, ohne zu gelatiniren; offenbar nehmen bei dieser Auflösung seine Bestandtheile eine neue Form an, in der es seine Haupteigenschaften gänzlich einbüfst. Beim Einäschern hinterlässt das gekochte Albumin

Digitized by Google

2—3 Proc. Asche, welche gröfstentheils aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalke besteht. Nur Spuren von den Alkalien oder Neutralsalzen, die in dem Serum die Löslichkeit des Albumins vermittelten, bleiben mit dem gekochten Albumin in Verbindung. Das Austreten der Alkalien ist aber nicht die einzige Veränderung, welche das Albumin hierbei erfährt, es büfst, wie oben bemerkt, zu gleicher Zeit seine Löslichkeit in Salpeterlösung ein.

Gekochtes Albumin löst sich mit Leichtigkeit in verdünntem kaustischen Kali zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit, die, mit Schwefelsäure vorsichtig versetzt, ein zartes Magma von rein weifser Farbe fallen lässt, was ausgewaschen keine Schwefelsäure enthält (Dr. Vogel).

In concentrirter Essigsäure und Phosphorsäure schwillt das gekochte Albumin zu einer dicken Gallerte auf, die sich bei Zusatz von reinem Wasser löst.

Schwefelsäure geht eine Verbindung mit gekochtem Albumin ein, die sich in reinem Wasser, nicht in verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur löst.

In concentrirter Salzsäure löst sich das gekochte Albumin in der Hitze zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die nach und nach lillafarben oder blau wird.

Salzsäure, die man mit Wasser so weit verdünnt hat, dass sie deutlich sauer schmeckt, löst das gekochte Albumin bei gewöhnlicher Temperatur, selbst bei wochenlanger Digestion, nicht auf; auf 70—80° erhitzt, erfolgt hingegen in drei bis vier Tagen eine vollständige Lösung.

Die nämliche schwache Salzsäure erlangt aber die Fähigkeit, frisch gekochtes Albumin bei einer Temperatur von 30—40° nach 8—12 Stunden zu lösen, wenn man sie vorher mit der Schleimhaut des Laabmagens vom Kalbe bei 25—30° eine Zeitlang digeriren liefs.

In dieser Salzsäure, welche eine sehr kleine Menge einer organischen Materie aus der Schleimhaut gelöst enthält, wird gekochtes Albumin nach 3—4 Stunden (bei 30°) an den Rändern durchscheinend, schmierig, breiartig, und nach 8—12 Stunden hat man eine weifslich trübe, vollkommne Auflösung. Die Ursache von der beschleunigenden Action, welche die Salzsäure von der Schleimhaut des Kalbsmagens empfängt, ist nicht ermittelt. Die erhaltene Auflösung zeigt ganz das Verhalten der wässrigen Auflösung von gekochtem Eiweifs, die man durch 40- und mehrstündiges Kochen erhalten hat.

Das Blutserum wird durch eine Auflösung von Quecksilbersublimat gefällt, der Niederschlag ist löslich in überschüssigem Serum, so wie in überschüssiger Sublimatlösung. Bleiessig fällt das Albumin aus dem Serum vollständig, der weifse Niederschlag löst sich in Essigsäure. Mit Essigsäure neutralisirtes Serum wird von neutralem essigsauren Bleioxyde, und von Kupfervitriollösung nicht getrübt. Die Fällung dieser, so wie anderer Metallsalze, beruht auf dem vorwaltenden Alkali.

Versetzt man frisches Blutserum mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so entsteht ein schwacher Niederschlag, von welchem abfiltrirt die Flüssigkeit noch einen bedeutenden Gehalt von Albumin erkennen lässt, setzt man derselben, wenn sie bleifrei ist, etwas essigsaures Bleioxyd und hernach Schwefelwasserstoffwasser hinzu, so erhält man eine dunkelschwarze Flüssigkeit, welche, in vielem Wasser vertheilt, durchsichtig braun wird und keinen Niederschlag von Schwefelblei wahrnehmen lässt.

Digitized by Google

Eiweis, was eine weit gröfsere Menge Alkali enthält, wie das Blutserum, fällt Kupferoxyd und andere Metallsalze. Die Niederschläge sind Verbindungen des Albumins mit Metalloxyden (Mulder, Vogel) und enthalten nicht, wie man früher glaubte, das Metallsalz selbst. Alle diese Niederschläge lösen sich in ätzenden Alkalien, in neutralen Salzen mit alkalischer Basis, Jodkalium, phosphorsaurem Natron, in Blutlaugensalz und in verdünnten Säuren.

Quecksilberchlorid zerlegt sich mit dem im Serum gelösten alkalischen Albuminate, es entsteht eine basische Verbindung von Quecksilberoxyd mit Albumin, und eine andere Albuminverbindung, welche Quecksilberchlorid enthält, beim Auswaschen mit Wasser bleibt die erstere zurück, während sich die andere löst. Der mit Quecksilberchlorid und Serum erhaltene Niederschlag löst sich nicht blofs in dem Ueberschuss von einem der beiden Fällungsmittel, sondern nach Lassaigne auch in Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak. Bei dem Vermischen des Serums mit dem Chlorid wird Kochsalz (Chlornatrium) gebildet, was einen Theil der Verbindung in Auflösung behält. Eine Auflösung von Gerbesäure, so wie von Kreosot, bringen in dem Serum, die erstere einen bräunlichgelben, pechartigen, die andere einen weifsen Niederschlag in dicken Flocken hervor.

Wird starker Alkohol mit Serum vermischt, so gerinnt das Albumin und verliert seine Löslichkeit im Wasser, bei Anwendung von schwachem Weingeist bleibt der Niederschlag, rasch von der Flüssigkeit getrennt, im Wasser löslich. Vermischt man Blutserum mit einem löslichen phosphorsauren Salze, und setzt zu dieser Mischung Ammoniak, so entsteht eine unlösliche Verbindung von Albumin mit Knochenerde (phosphorsaurem Kalke), welche $^2/_5$ ihres Gewichtes von letzterer enthält.

Blutfaserstoff, Fibrin. Wenn man den Blutkuchen von geronnenem Blute in eine reine Leinwand bindet und in einem Strome von reinem Wasser so lange knetet, bis das Wasser klar und ungefärbt abläuft, so bleibt in dem Tuche reines Fibrin zurück. Man erhält es, wie früher erwähnt, ebenfalls, wenn frisches Blut mit einem Stabe gepeitscht und geschlagen wird, wo sich das Fibrin in mehr oder weniger dicken Fäden an den Stab anhängt. In diesem Zustande enthält es Blutkörperchen mechanisch eingeschlossen, von denen es durch anhaltendes Kneten mit frischem Wasser befreit wird. Man digerirt es zur weitern Reinigung mit Alkohol, zuletzt mit Aether, beide ziehen fette Materien aus, die nicht zur Zusammensetzung des Fibrins gehören.

Trocken stellt das Fibrin eine sehr harte, zähe, halbdurchscheinende, gelbliche, hornartige, zusammenhängende, geruch- und geschmacklose Masse dar, welche in der Wärme schmilzt, wie alle Thiersubstanzen, nach verbranntem Horne riecht und eine stickstoffhaltige Kohle hinterlässt. Vollkommen eingeäschert, bleiben 0,77 bis 2,5 Proc. Asche, gröfstentheils phosphorsaurer Kalk und Bittererde, aus welcher Wasser keine löslichen Salze auszieht.

Wie aus seiner Darstellung und Reinigung hervorgeht, ist das Fibrin unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das trockne Fibrin wird in Wasser, indem es sein dreifaches Gewicht davon einsaugt, weich und biegsam, ohne übrigens ganz sein früheres Ansehen wieder zu gewinnen. Durch Kochen mit Wasser wird es nach und nach aufgelöst. Die Flüssigkeit schmeckt nach Fleischbrühe; bei einfachem Aufsieden mit Wasser schrumpft es stark zusammen, und büfst durch die Einwirkung die-

Digitized by Google

ser höheren Temperatur einige seiner Eigenschaften ein. Die Auflösung des Fibrins in heifsem Wasser trocknet zu einer spröden, gelblichen, durchsichtigen, im Wasser wieder löslichen Masse ein, ohne zu gelatiniren.

Bringt man frisch dargestelltes, feuchtes Fibrin in eine mit Sauerstoffgas gefüllte und mit Quecksilber gesperrte Glocke, so vermindert sich das Volumen dieses Gases nach 8 Tagen um $^1/_{10}$, untersucht man jetzt nach einigen Tagen das Gas, so findet es sich in Kohlensäure verwandelt, durch Kalilauge wird es nämlich zum gröfsten Theile absorbirt. Durch den Contact mit Sauerstoff hat das Fibrin offenbar eine Veränderung erlitten, obwohl sich diese aus seiner äufsern Beschaffenheit, welche ungeändert bleibt, nicht erschliefsen lässt. Ein Volum von 24 C. C. Fibrin, verwandelte von 266 C. C. Sauerstoffgas 202 C C. in kohlensaures Gas. Man kann nicht daran zweifeln, dass das feuchte Fibrin beim Trocknen an der Luft, durch seinen Contact mit dem Sauerstoff der Luft, eine ähnliche Veränderung erfährt, dass sich feuchtes Fibrin in einem fortdauernden Zustande der Verwesung befindet, der so lange dauert, als die Bedinger dieser Action, Wasser und Sauerstoff, sich damit in Berührung befinden. (Scherer.)

Was diesen Zustand der Umsetzung aufser allen Zweifel stellt, ist das Verhalten des feuchten Fibrins und aller fibrinhaltigen Materien des Thierkörpers gegen Wasserstoffhyperoxid. In Contact mit diesem so leicht zersetzbaren Hyperoxid, überträgt sich auf dessen eigene Substanz der Zustand der Zersetzung, in dem sich das Fibrin befindet, und als Resultat dieser Einwirkung beobachtet man eine rasche, in manchen Fällen tumultuarische Trennung vom Sauerstoffgas, was unter Aufbrausen, zuweilen Wärmentwickelung daraus abgeschieden wird.

Durch Kochen mit Wasser verliert das Fibrin gänzlich seine Fähigkeit, das umgebende Sauerstoffgas in kohlensaures Gas zu verwandeln; und ebenso auch die Fähigkeit, aus dem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoff zu entwickeln.

Wenn man durch Behandlung mit Alkohol der Zersetzung des Fibrins nicht eine Grenze zu setzen vermöchte, so würde es für die chemische Analyse in ungeändertem Zustande kaum darstellbar seyn. Das venöse Blut nimmt in der Lunge im Respirationsprocess Sauerstoff auf, indem es in arterielles Blut übergeht. Das Fibrin des venösen Blutes muss in irgend einer Weise von dem des arteriellen Blutes verschieden seyn, weil es in Berührung kam mit Sauerstoff, durch den das erstere eine Veränderung erleidet.

In der That scheint der Contact mit Luft, d. i. mit Sauerstoff, auf das Gerinnen des Blutes und auf die Abscheidung des Fibrins einen ganz entschiedenen Einfluss zu haben.

Lässt man das Gemenge von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten eines Thieres aus der Ader fliefst, in einem hohen und weiten Gefäfse mit dem vierfachen Volum einer gesättigten Glaubersalzlösung sich mengen, so entsteht in den ersten Stunden kein Blutkuchen, allein nach längerer Zeit findet, von der Oberfläche abwärts, eine Gerinnung statt. An den Stellen, wo sich die Blutkörperchen durch Ruhe von der Flüssigkeit getrennt haben, ist das Coagulum farblos, durchsichtig, gallertartig; an anderen schliefst es Blutkörperchen ein, durch die es roth gefärbt erscheint. Nimmt man die Gallerte hinweg und lässt die Flüssigkeit durch ein feines Sieb abfliefsen, so entsteht

Digitized by Google

darin in der Ruhe, ganz in derselben Weise, nämlich von oben herab, eine neue Gerinnung.

Welche Rolle der Sauerstoff bei dieser Gerinnung spielt, ob sich Kohlensäure hierbei bildet, ist nicht ermittelt, dass aber Fibrin vom venösen Blute verschieden ist von dem des arteriellen Blutes, zeigt sein Verhalten zu Salzen mit alkalischen Basen, namentlich zu Salpeterlösung.

Wird frisch dargestelltes Fibrin aus venösem Blute (des Menschen) fein zerhackt, in einem Mörser so gut als möglich zerrieben, mit seinem anderthalbfachen Gewicht Wasser übergossen, dieser Mischung $^1/_5$ von dem Gewichte des Fibrins Salpeter zugesetzt und das Ganze bei 40—50° ruhig sich selbst überlassen, so sieht man die Flüssigkeit nach 24 Stunden eine gallertartige Beschaffenheit annehmen, später wird sie schleimig, zuletzt flüssig. Man hat nun eine wahre Auflösung, weifslich getrübt durch etwas Fett, was sich durch Filtriren davon trennen lässt. Die klare Flüssigkeit besitzt merkwürdiger Weise alle Eigenschaften des mit Säuren neutralisirten Blutserums. Sie coagulirt beim Erhitzen und wird durch Alkohol und Sublimat gefällt, mit vielem Wasser vermischt trübt sie sich und es schlägt sich ein Körper nieder, der in allen seinen Eigenschaften mit dem unlöslichen Albumin identisch ist. Zu diesem Versuche kann, mit noch rascherem Erfolge, getrocknetes Fibrin von venösem Blute angewendet werden. (Prosper Denis.)

Ueberlässt man Fibrin (von venösem Blute) mit Wasser übergossen sich selbst, ohne Zusatz von Salpeter, so wird die Mischung schleimig und nimmt einen Geruch nach Käse an, es entstehen Ammoniaksalze, nach und nach wird sie flüssig und coagulirt alsdann ähnlich wie Blutserum beim Erhitzen, Zusatz von Sublimat und Alkohol.

Diese merkwürdige Umwandlung des Fibrins in Albumin ist zuerst von P. Denis entdeckt worden und in den Versuchen von Scherer hat sich das angegebene Verhalten vollkommen bestätigt.

Was hier von dem Fibrin des venösen Blutes gesagt ist, gilt in keiner Weise von dem Fibrin des arteriellen Blutes, oder überhaupt vom Fibrin, was durch Schlagen aus Blut erhalten wurde, es lässt sich in der angegebenen Weise nicht in den löslichen Zustand versetzen, ja das Fibrin des venösen Blutes verliert diese Eigenschaft, wenn es, feucht, lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist. Das gekochte Fibrin ist ebenfalls unlöslich in Salpeterlösung (P. Denis. Scherer).

Das Fibrin, was sich, in der Form einer Speckhaut, auf der Oberfläche des in entzündlichen Krankeiten gelassenen Blutes bildet, theilt, mit dem Fibrin des arteriellen Blutes, die Unlöslichkeit in Salpeterlösung; das Fibrin des Muskelfleisches hingegen wird, wie das Fibrin des venösen Blutes, unter denselben Umständen aufgelöst und in Albumin übergeführt.

In dem folgenden Verhalten stimmen beide Arten von Fibrin mit einander überein. In verdünnter kaustischer Kalilauge löst sich Fibrin leicht und vollkommen auf, man kann durch Zusatz von Essigsäure das freie Alkali hinwegnehmen, ohne dass eine Fällung entsteht. Diese alkalische Auflösung des Fibrins verhält sich gegen Säuren, Quecksilbersalze, Alkohol genau wie Blutserum, allein sie coagulirt nicht wie dieses beim Erhitzen. Beim Abdampfen in einer Silberschaale schwärzt sich die Oberfläche des Silbers.

In concentrirter Schwefelsäure vertheilt sich feuchtes Fibrin zu einer dicken, gallertartigen Masse, die beim Zusatz von Wasser in ver-

Digitized by Google

dünnte Schwefelsäure und in eine Verbindung von Fibrin mit Schwefelsäure zerfällt, welche fest, hart, zerreiblich und unlöslich in der verdünnten Schwefelsäure ist; in reinem Wasser quillt diese Verbindung zu einer Gallerte auf, die sich nach und nach vollkommen löst (Berzelius). In Essigsäure und Phosphorsäure wird das Fibrin nach und nach gallertartig und löslich in reinem Wasser.

In kochender, mäfsig concentrirter Salzsäure löst sich das Fibrin zu einer blauen oder lillafarbnen Flüssigkeit, durch Salpetersäure wird es zersetzt.

Blutkörperchen. Beim Vermischen des venösen Blutes mit dem achtfachen Volum einer concentrirten Lösung von Glaubersalz, behalten, wie schon früher bemerkt, die Blutkörperchen ihre Form und Beschaffenheit, das Fibrin des venösen Blutes scheidet sich nicht ab, es bleibt in Auflösung.

Nach der gewöhnlichen Vorstellung bestehen die Blutkörperchen aus einer durchsichtigen, dünnen, ungefärbten Hülle. welche eine in Wasser leichtlösliche Materie einschliefst, die den Farbestoff des Blutes enthält.

Wenn man das Verhalten der Salze, gegen thierische Substanzen überhaupt, ins Auge fasst, so kann man über die Wirkung, welche das reine Wasser auf die Blutkörperchen ausübt, nicht zweifelhaft seyn; man weifs, dass viele Salze wasserhaltigen Thierstoffen das Wasser entziehen, dass Salzauflösungen von Thierstoffen nicht aufgenommen werden.

Die Blutkörperchen schwimmen in einer salzhaltigen Flüssigkeit, dem Serum; zwischen dem innern flüssigen und löslichen Theile derselben und dem Serum findet ein solches Gleichgewichtsverhältniss in Beziehung auf ihren Wassergehalt statt, dass sich beide gegenseitig kein Wasser entziehen.

Durch Zusatz von Wasser wird dieses Verhältniss geändert, der innere lösliche Theil der Blutkörperchen nimmt nämlich ebenfalls von diesem Wasser auf, wodurch sein Volumen zunimmt; eine Folge desselben ist das Zerreifsen der äufsern Hülle, der eingeschlossene Theil tritt aus und mischt sich mit der Flüssigkeit, aber nach 24 Stunden kann man die zerrissenen Hüllen, wiewohl in der Form zusammengezogen und verändert, in dem mit Wasser gemischten Blute noch wahrnehmen (Joh. Müller).

Aus einer Auflösung von Glaubersalz, oder anderen Salzen, selbst Zuckerauflösung, nehmen offenbar die Blutkörperchen kein Wasser auf, sie verhalten sich gegen sie, wie das Serum.

Aus dem mit seinem achtfachen Volum Glaubersalzlösung gemischten Blute setzen sich die Blutkörperchen in Gestalt eines rothen Bodensatzes nieder, der in der Flüssigkeit im reflectirten Lichte einen perlmutterartigen Glanz zeigt. Die darüber schwimmende Flüssigkeit ist klar, farblos oder röthlich, sie verhält sich genau wie Serum. Das Fibrin, dessen Abscheidung durch das Glaubersalz verhindert wurde, scheint in den löslichen Zustand übergegangen zu seyn, wo es alle Eigenschaften mit dem Albumin theilt.

Durch ein Filter von der Flüssigkeit getrennt, stellen die Blutkörperchen eine an der Oberfläche hellrothe, nach innen dunkelrothe, plastische Masse von Honigconsistenz dar. (Lecanu.)

Als ihre Hauptbestandtheile lassen sich darin Fibrin und Albumin, das letztere in Verbindung mit dem Farbstoff des Bluts, nachweisen.

Digitized by Google

Als Bestandtheil der Blutkörperchen giebt sich das Fibrin leicht in dem Absatze zu erkennen, wenn er mit einer Kochsalz- oder Glaubersalzlösung zerrieben und heftig geschüttelt wird, es entsteht in diesem Falle eine trübe blutrothe Flüssigkeit, die bei ruhigem Stehen eine weifse häutige Materie absetzt, welche identisch ist mit Fibrin. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium entzieht den Blutkörperchen das Wasser und macht sie zusammenschrumpfen, wird aber diese scheinbar unlöslich gewordene Masse mit reinem Wasser ausgewaschen, so schwillt sie zuerst zu einer dem Johannisbeergelée ähnlichen Gallerte auf, die sich in mehr Wasser löst. Aus dieser Lösung setzt sich in der Ruhe Fibrin in weifsen Häuten ab. Die über dem ausgeschiedenen Fibrin stehenden Flüssigkeiten gerinnen in der Hitze und verhalten sich in Beziehung auf ihren Albumingehalt ganz wie das Serum. (Lecanu.)

Der Fibringehalt der Blutkörperchen lässt sich nach einem andern von Pr. Denis angegebenen Verfahren noch leichter darthun. Presst man nämlich Blutkuchen von venösem Blute in einer feinen Leinwand aus, so bleibt das Fibrin in dem Tuche zurück und durch die Poren desselben fliefst ein Gemenge von Serum mit Blutkörperchen aus. Lässt man diese dicke braunrothe Flüssigkeit zum vierten male durch feine Leinwand gehen, um alles eingemengte Fibrin zurückzuhalten, und setzt ihr einen Ueberschuss von gepulvertem Salpeter zu, so wird sie nach 12 bis 14 Stunden dick und gallertartig, später schleimig. Bindet man zu diesem Zeitpunkte die Masse in reine Leinwand ein und hängt sie dann 4 Stunden lang in reines Wasser, so dass sich der flüssig gebliebene Theil rasch von dem gallertartigen trennt, so bleibt Fibrin im aufgequollenen Zustande in dem Tuche zurück. Im Wasser zertheilt es sich zu gallertartigen Fäden, die sich mit einem Glasstabe im farblosen Zustande herausnehmen lassen. Bei längerer Berührung mit Salpeter verschwindet dieses Fibrin vollständig und wird aufgelöst, was zu beweisen scheint, dass es einerlei Beschaffenheit mit dem sich von selbst aus dem venösen Blute ausscheidenden Fibrin besitzt. (Denis.)

Berzelius hat mit Globulin einen Bestandtheil des Bluts bezeichnet, der in seinen Eigenschaften von dem Albumin sich dadurch unterscheiden soll, dass er in Salzlösungen von einer gewissen Concentration unlöslich ist, und beim Erhitzen zu einer körnigen Masse gerinnt. Um eine klare Ansicht über die Existenz oder Nichtexistenz des Globulins zu haben, muss hervorgehoben werden, dass Berzelius den Absatz aus dem Blute, dessen Gerinnung man durch Salzlösungen gehindert hat, für diesen besonderen Bestandtheil hält, allein es lässt sich durch ein Mikroskop darthun, dass dieser Absatz aus unveränderten Blutkörperchen besteht, deren Unlöslichkeit durch ihre Form und die erwähnte Eigenschaft der Salzauflösungen bedingt ist. Mischt man die Blutkörperchen (den rothen Absatz aus dem Gemenge von Blut mit Glaubersalz) mit Wasser, so entsteht eine dunkelrothe Auflösung, welche beim Sättigen mit Kochsalz oder Glaubersalz keine im Wasser lösliche Materie absetzt. Wäre Globulin mit den Eigenschaften, die man ihm zuschreibt, in dieser Auflösung vorhanden, so müsste Glaubersalz seine Abscheidung bewirken, was nicht der Fall ist.

Blutroth. Als ein den Blutkörperchen eigenthümlicher Bestandtheil muss die Materie angesehen werden, von welcher das Blut seine rothe Farbe erhält. Man kennt diesen rothen Farbestoff in reinem Zu-

Digitized by Google

stande nicht; er ist so leicht veränderlich, dass alle Bemühungen ihn darzustellen bis jetzt ohne Erfolg geblieben sind.

Das Wasser, womit man frischen Blutkuchen ausgewaschen hat, enthält den rothen Farbestoff des Bluts in Auflösung. In dieser Flüssigkeit lässt sich die Gegenwart von Albumin leicht darthun. Sie gerinnt in der Wärme zu einer körnigen Masse, giebt mit Essigsäure und dann mit viel Wasser vermischt einen Niederschlag von unlöslichem Albumin, und wird durch Säuren, Quecksilbersalze, Gerbesäure, Kreosot genau wie das Serum gefällt, mit dem Unterschiede jedoch, dass alle diese Niederschläge gefärbt sind. Der rothe Farbestoff ist offenbar in den Blutkörperchen in chemischer Verbindung mit dem Albumin enthalten, in welchem er diesem, in allen Verbindungen, die es mit anderen Körpern eingeht, folgt. Das Albumin-Blutroth ist mit Salzauflösungen mischbar ohne Fällung, durch Säuren und Alkalien wird es in seinem Verhalten wesentlich verändert, indem es in Berührung damit seine rothe Farbe sowohl wie alle seine übrigen Eigenschaften einbüfst.

Frisch aus dem Blutkuchen dargestellt ist die Verbindung des Albumins mit dem rothen Farbestoff des Bluts dunkelroth, diese Farbe wird fast schwarzroth, wenn sie in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird. Mit Sauerstoffgas oder Luft in Berührung wird sie heller roth, ohne aber nur entfernt der des arteriellen Blutes ähnlich zu werden. Kohlensäuregas und schwefligsaures Gas färben die Auflösung schwarzroth, beinahe braun; Stickoxydulgas purpurroth; Alkohol und Säuren machen sie zu einer braunen Masse gerinnen; Alkalien färben sie ebenfalls braun, ohne einen Niederschlag zu bewirken. Durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium wird sie anfänglich grün, zuletzt schwarz. Kochsalz und andere Salze machen die Auflösung etwas heller roth; Salze mit alkalischer Basis bringen darin keinen Niederschlag hervor. Das Albumin ist an und für sich farblos, alle ebenerwähnten Farbeveränderungen beziehen sich offenbar nur auf den damit verbundenen Farbestoff, dessen Farbenwechsel von einer Zersetzung, oder darauf beruht, dass er eine neue Verbindung eingeht; dies bezieht sich namentlich auf die Kohlensäure und das Stickoxydulgas.

Leitet man durch die Auflösung (von Albumin-Blutroth) einen Strom Chlorgas, so entsteht anfänglich ein braunes Coagulum, was bei fortgesetztem Einleiten von Chlor seine Farbe in grau ändert. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist gelblich, sie enthält aufser Phosphorsäure, Alkalien, Kalk, einen Bestandtheil, der in dem reinen Fibrin und Albumin gänzlich fehlt, und dies ist eine beträchtliche Menge Eisen, was sich durch Blutlaugensalz und die gewöhnlichen Reagentien entdecken lässt.

Die Gegenwart des Eisens in der Asche vom Blute ist schon sehr lange bekannt, als Bestandtheil der Blutkörperchen wurde es erst später erkannt.

Durch diesen Eisengehalt unterscheidet sich der Farbestoff des Bluts von allen übrigen Bestandtheilen des Thierkörpers; es giebt aufser dem Blutroth keinen, welcher Eisen enthält, und kann ein Eisengehalt irgendwo nachgewiesen werden, wie in der Muskelfaser, so ist derselbe abhängig von der Gegenwart von Blutroth. Nur Haare und Horn, die keine Rolle in dem lebenden Körper mehr spielen, geben in ihrer Asche einen Eisengehalt zu erkennen. Das Eisen findet sich als Bestandtheil aller Thiere, welche rothes Blut haben; seine Gegenwart kann in der thieri-

Digitized by Google

schen Oekonomie nicht zufällig seyn, und sicher nimmt es in den Processen der Ernährung und Respiration einen wichtigen Platz ein.

Das Albumin-Blutroth in gelinder Wärme eingetrocknet, stellt eine feste schwarzrothe Masse dar, im Bruche glasig glänzend, leicht in Pulver zu verwandeln, was sich in Wasser wieder löst. Mit Alkohol und Aether digerirt lösen beide aus dem Albumin-Blutroth geringe Quantitäten von fetten Substanzen auf; durch Erwärmen auf 60° fängt die Auflösung des Albumin-Blutroths an, sich zu trüben, bei 66,5 erfolgt vollständige Gerinnung; es entsteht eine wenig zusammenhängende Masse von rother Farbe, die bei 80° sich von dem gröfsten Theile der Flüssigkeit vollständig trennt, die letztere ist gelb gefärbt. Das gekochte Albumin-Blutroth wird beim Trocknen schwarzroth, beim Pulvern wird es heller roth, es ist im kalten und warmen Wasser unlöslich; leichtlöslich hingegen in ätzenden fixen Alkalien. Wird das gekochte Albumin-Blutroth noch feucht in verdünnter Kalilauge bis zur Sättigung aufgelöst und abgedampft, so coagulirt diese Auflösung beim Verdampfen, eine Eigenschaft, die dem Albumin für sich abgeht. Die von dem Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit ist grün gefärbt wie Galle. (Berzelius.)

Die wässrige Auflösung von Albumin-Blutroth gerinnt durch Zusatz von Alkohol, das entstandene rothbraune Coagulum hat seine Löslichkeit im Wasser vollständig verloren. Anhaltend mit Alkohol ausgekocht, löst dieser eine geringe Menge einer Materie daraus auf, die nach der Entfernung des Alkohols als braunes im Wasser und albuminhaltigen Flüssigkeiten unlösliches Pulver zurückbleibt.

Getrocknetes Albumin-Blutroth hinterlässt eine gelbgefärbte Asche, welche von Kalbsblut 2,2 Proc. (Michaelis), von Menschenblut 1,3 Proc. (Berzelius), von Ochsenblut 1 Proc. beträgt. Diese Asche bestand nach der Analyse von Berzelius:

	Asche des Albumin-Blutroths.		
	Menschenblut.		Ochsenblut.
Kohlensaures Natron	0,230		—
Phosphorsaurer Kalk	0,077		0,060
Kalk	0,155		0,200
Basisch phosphorsaures Eisenoxyd	0,077		0,075
Eisenoxyd	0,384		0,500
Kohlensäure und Verlust	0,077	Kohlensaures und phosphorsaures Alkali	0,165
	1,000		1,000

Man beobachtet leicht, dass die relativen Verhältnisse in den anorganischen Bestandtheilen des Albumin-Blutroths ungleich sind; das Albumin-Blutroth von Ochsenblut ist reicher an Eisen, und ärmer an Alkalien, als das vom Menschenblute.

Wenn man eingetrocknetes Blut, oder Albumin-Blutroth, zu feinem Pulver zerreibt und nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, so erhält man eine weiche teigartige Masse, welche an der Luft stehend Feuchtigkeit anzieht und zu einer rothen Gallerte aufquillt. Geschieht das Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure bei Vermeidung aller Erhitzung, so bemerkt man keine Erscheinung, die auf eine Zersetzung schliefsen liefse, namentlich keine Entwickelung von schwefliger Säure. Der entstandene Brei ist dunkelbraunroth. Die durch Anziehen von Feuchtigkeit gebildete Gallerte besitzt dieselbe Farbe; wird sie mit

Digitized by Google

reinem Wasser nach und nach zerrieben, so schrumpft sie zu einer schwarzrothen zerreiblichen Masse ein, die in einer farblosen wasserhellen Flüssigkeit schwimmt; diese Flüssigkeit, welche den gröfsten Theil der Schwefelsäure enthält, giebt mit Ammoniak und Alkalien versetzt, gelbe Niederschläge von Eisenoxydhydrat; durch Blutlaugensalz entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau etc.; der unlösliche Rückstand mit reinem Wasser gewaschen, färbt dieses nach Entfernung der überschüssigen Säure dunkelroth, ohne sich vollkommen aufzulösen; seine Farbe wird übrigens durch das Waschen heller. Nach dem Glühen des bis zum Gefärbtwerden des Wassers ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes bleibt eine Asche, die an manchen Stellen weifs, an anderen gelblichweifs ist. Die gelblichweifse Farbe dieser Asche rührt von der unvollkommenen Ausziehung des Eisens her, vorzüglich davon, dass einzelne Theile des mit Schwefelsäure durchtränkten Blutes keine gallertartige Beschaffenheit angenommen hatten und bei Zusatz von Wasser zu der aufgequollenen Masse beim Einschrumpfen mit eingeschlossen wurden. Aus diesem Verhalten geht hervor, dass sich das Eisen des Blutfarbestoffs vollkommen, und zwar als Oxyd, ausziehen lässt, ohne dass mit diesem Austreten sich seine Farbe merklich ändert.

Sanson hat durch Behandlung des, von seinem Eisengehalte, durch Schwefelsäure auf obige Weise befreiten Bluts mit kochendem Alkohol, nachdem zuvor der Rückstand bis zum Röthen des Wassers gewaschen worden war, eine dunkelrothe Auflösung erhalten, die mit Ammoniak neutralisirt, nach dem Verdampfen des Alkohols eine Materie hinterliefs, die sich in allen Verhältnissen in Alkohol mit rother, in schwachen alkalischen Laugen mit blutrother, in sauren Flüssigkeiten mit rosenrother Farbe löste, und die nach dem Einäschern keine gefärbte Asche hinterliefs. Dieser Farbestoff löst sich ebenfalls in Aether und selbst in borax-sauren und kohlensauren Alkalien mit lebhaft rother Farbe. Dieses Verhalten ist in einigen Beziehungen dem des eigentlichen Blutfarbestoff ähnlich, so hat z. B. L. Gmelin beobachtet, dass, wenn Blut mit sehr viel Alkohol vermischt und gekocht wird, alsdann der Alkohol roth gefärbt und der Rückstand grau ist; und Hunefeld hat beobachtet, dass unter gewissen Umständen, die nicht näher erörtert sind, das Albumin-Blutroth seine Farbe an Aether abgiebt. Dieser rothe eisenfreie Körper ist offenbar ein Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf den Blutfarbestoff, und in dem Zustande, wie ihn Sanson erhielt, nicht in dem Blute enthalten.

Jedenfalls geht aus dem ganzen Verfahren zu seiner Darstellung hervor, dass concentrirte Säuren dem Blutfarbestoff alles Eisenoxyd zu entziehen vermögen, unter Zurücklassung von verändertem Albumin.

Ein anderes Zersetzungsproduct, was alles Eisen des Blutfarbestoffs enthält, ist von Lecanu dargestellt und als Hämatosin beschrieben worden. Man erhält es, wenn geschlagenes Blut durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure coagulirt, und das braune Coagulum mit Alkohol angerührt und mehrmals ausgepresst wird, um das Wasser zu entfernen, sodann mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt worden, wiederholt so lange ausgekocht wird, als sich dieser noch färbt; es bleibt ein grauer Rückstand, der alle Eigenschaften von schwefelsaurem Albumin besitzt, zurück. Wird der braunroth gefärbte weingeistige Auszug mit Ammoniak in schwachem Ueberschuss versetzt, so entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Ammoniak und Albumin, den man von der Flüssigkeit durch Filtriren trennt; die davon ablaufende Flüssigkeit giebt, zur Trockne

Digitized by Google

abgedampft, eine braune Masse, der man durch Behandlung mit Wasser, sodann mit Alkohol, zuletzt mit Aether, alle darin löslichen Theile entzieht. Es bleibt nach dieser Behandlung ein Rückstand, den man zur weiteren Reinigung in ammoniakhaltigen Alkohol löst. Man filtrirt aufs neue und verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, wo nach Behandlung mit Wasser, Lecanu's Hämatosin in reinem Zustande bleibt. Dieses Zersetzungsproduct ist fast geruch- und geschmacklos, braun, von der Farbe des Schnupftabacks, in Stücken von Metallglanz wie Rothgültigerz, in Wasser, Alkohol, Aether und Terpentinöl unlöslich, in Alkalien mit braunrother, nach Lecanu blutrother, Farbe löslich. Alkohol, welcher Mineralsäuren enthält, löst das Hämatosin mit braunrother Farbe; aus diesen Auflösungen wird es durch Wasser gefällt. Durch Zusatz von Glaubersalz wird es in gewöhnlichem Alkohol löslich. Durch Chlor wird es zersetzt, es bleiben weifse unlösliche Flocken, und die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen. Beim Einäschern bleibt rothes Eisenoxyd, welches frei von Phosphorsäure ist.

Die Abwesenheit der Phosphorsäure in diesem eisenhaltigen Zersetzungsproducte des Blutfarbestoffs hat man bemerkenswerth gefunden, allein sie rührt von der Methode der Darstellung her. Beim Fällen von Blut, welches reich an phosphorsauren Salzen ist, mit verdünnter Schwefelsäure, wird alle Phosphorsäure ausgeschieden, indem die Schwefelsäure ihren Platz einnimmt; das ausgewaschene Coagulum enthält keine Phosphorsäure mehr, und in den daraus dargestellten Präparaten muss sie ebenfalls fehlen. Nach Lecanu's Verfahren erhält man aus dem menschlichen Blute ein Hämatosin, welches nach dem Einäschern 10 Proc. Eisenoxyd hinterlässt, das aus Ochsenblut hinterlässt 12,85 und 12,67 Proc., das aus Hühnerblut 8,34 Eisenoxyd, was offenbar beweist, dass es ein in seiner Zusammensetzung höchst abweichendes Product ist, dessen Eigenschaften, aus dem Blute verschiedener Thierarten dargestellt, übrigens im Wesentlichen identisch sind (Lecanu). Da nun das Hühnerblut $\frac{1}{3}$, das Menschenblut $\frac{1}{4}$ weniger Eisenoxyd enthält, als das aus Ochsenblut, so hat wohl dieser Bestandtheil auf die wesentlichen Eigenschaften des Hämatosins keinen bedingenden Einfluss.

Das Verhalten des getrockneten Bluts oder Albumin-Blutroths gegen concentrirte Schwefelsäure, welche Eisenoxyd daraus aufnimmt, so wie das Verhalten des Bluts gegen Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle lässt keinen Zweifel über den Zustand, in welchem das Eisen in dem Farbestoff des Bluts enthalten ist. Man kennt in den alkalischen Eisencyaniden gewisse Verbindungen des Eisens, in denen es ein anderes Verhalten zeigt als in dem Zustande von Oxyd, Chlorid, Jodid etc. Das Eisen ist offenbar in dem Chlorid und Jodid in dem nämlichen Zustande enthalten als im Eisenoxyd; wir können eine in die andere mit grofser Leichtigkeit überführen; diese Verbindungen (das Oxyd, Chlorid, Jodid und Bromid) werden durch lösliche Schwefelmetalle in Schwefeleisen verwandelt. Das Eisen in den Cyanverbindungen wird durch kein Reagens angezeigt, Kali, Natron etc. bringen darin keinen Niederschlag hervor, lösliche Schwefelmetalle verwandeln es nicht in Schwefeleisen.

Der Blutfarbestoff enthält Eisenoxyd, denn mit löslichen Schwefelmetallen oder in dem Blute mit Schwefelwasserstoff zusammengebracht, wird es schwarzgrün, zuletzt schwarz, es entsteht Schwefeleisen. Dieses Verhalten zeigen alle Verbindungen des Eisens, die in ihrer Constitution

Digitized by Google

den Eisenoxyden ähnlich sind. Wäre es in einem den Ferrocyaniden ähnlichen Zustande im Blute enthalten, so würden lösliche Schwefelmetalle nicht die geringste Wirkung darauf äufsern. Das Verhalten des rothen Farbestoffs im Blut gegen Alkalien, Blutlaugensalz und Gallustinctur, welche keine den gewöhnlichen Eisenreactionen ähnliche Erscheinung im Blute hervorbringen, erklärt sich leicht dadurch, dass in einer alkalischen Flüssigkeit, das Eisen, weder durch Gallustinctur noch Blutlaugensalz angezeigt wird; das Blut ist aber eine alkalische Flüssigkeit. Ferner weifs man, dass, wie H. Rose gezeigt hat, das Eisenoxyd in alkalischen Flüssigkeiten, welche organische Materien enthalten, leicht löslich ist, und durch Alkali also aus dem Blute in keiner Weise ein Niederschlag von Eisenoxyd entstehen kann. Was die Chemiker eigentlich darunter verstehen, dass sie annehmen, das Eisen sey im Blute als metallisches Eisen enthalten, ist um so schwerer zu begreifen, da man wohl fragen kann, in welchem Zustande man sich denn das Eisen im Eisenoxyde denkt?

Wie erwähnt, ist der reine Farbestoff des Bluts bis jetzt nicht isolirt worden, und die Kenntniss seiner Zersetzungsproducte von sehr geringem Interesse. Mulder hat das Hämatosin von Lecanu analysirt und darin 66,47 – 65,91 Kohlenstoff, 5,30 — 5,27 Wasserstoff, 10,50 — 10,54 Stickstoff, 11,01 — 11,70 Sauerstoff und 6,66 — 6,58 Eisen gefunden.

Aus dem menschlichen Blute erhielt Lecanu im Durchschnitt 2,27 Proc. seines Hämatosins. Nach demselben Chemiker enthalten 1000 Blut 127,897 Albumin-Blutroth (Blutkörperchen), welche nach Berzelius 0,555 Proc., im Ganzen also 0,69 Eisenoxyd enthalten. Da nun das Hämatosin 10 Proc. Eisenoxyd beim Verbrennen hinterlässt, so sollten 2,27 Thle 0,227 Eisenoxyd liefern, die in 1000 Thln. Blut oder in 127,897 Albumin-Blutroth enthalten seyn müssen; dies ist nur $^1/_5$ der Quantität, die das letztere wirklich enthält; es geht daraus hervor, dass $^2/_3$ von dem Eisen in dem Farbestoff des Bluts bei der Darstellung des Hämatosins aufser Verbindung treten und entfernt werden. In der That lässt sich in der sauren Flüssigkeit, nach der Fällung des Bluts mit verdünnter Schwefelsäure, Eisen mit den gewöhnlichen Reagentien in beträchtlicher Menge nachweisen.

Aufser den genannten Bestandtheilen enthält das Blut fette Materien, die aus eingetrocknetem Serum, Fibrin und Albumin-Blutroth durch Aether und Alkohol leicht ausziehbar sind. Eine von diesen fetten Substanzen ist Gallenfett, Cholsterin; es fanden sich ferner darin fette Säuren, theils frei, theils mit alkalischen Basen vereinigt, und ein in seinem Verhalten eigenthümliches Fett, was Lecanu mit Serolin bezeichnet.

Theoretische Betrachtungen über die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins.

Mit der chemischen Analyse des Fibrins und Albumins haben sich Gay-Lussac, Thénard, Michaelis, Mulder, Vogel und Scherer beschäftigt.

Gay-Lussac und Thénard analysirten Fibrin, was aus geschlagenem Ochsenblute nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, ohne weitere Behandlung mit Alkohol und Aether, erhalten worden war. Das Albumin war getrocknetes Eiweifs. Nach Abzug der unverbrennlichen

Digitized by Google

Bestandtheile enthalten nach den Analysen von Gay-Lussac und Thénard:

	In 100 Theilen.	
	Albumin.	Fibrin.
Kohlenstoff	52,883	53,360
Stickstoff	15,705	19,934
Wasserstoff	7,560	7,021
Sauerstoff	23,872	19,685

Das von Michaelis analysirte Fibrin war aus Blutkuchen durch Auswaschen, das Albumin war durch Eintrocknen von klarem Serum bei 50° C. ohne weitere Reinigung, dargestellt.

Analysen von Michaelis.

	In 100 Theilen.			
	Albumin aus		Fibrin aus	
	arteriellem	venösem	arteriellem	venösem Blute.
Kohlenstoff	53,009	52,652	51,374	50,440
Stickstoff	15,562	15,505	17,587	17,267
Wasserstoff	6,993	7,359	7,254	8,228
Sauerstoff	24,436	24,484	23,785	24,065

In den Analysen von Gay-Lussac und Thénard und Michaelis wurde der Kohlenstoff als Kohlensäure dem Volumen nach, der Wasserstoff indirect bestimmt. Man beobachtet leicht, dass in Michaelis's Analysen der höchste Kohlenstoffgehalt begleitet ist von dem kleinsten Wasserstoffgehalte, was offenbar auf einem ungleichen Zustande der Trockenheit der analysirten Substanz beruht. Dies ändert, wie sich von selbst versteht, die procentische Zusammensetzung, ist aber ohne Einfluss auf das relative Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff. Von beiden ist in der Form von Stickgas und Kohlensäure folgendes Volum-Verhältniss erhalten worden.

Das Fibrin gab in Gay-Lussac's und Thénard's Analysen	$N : Co_2 = 1 : 6,16$
Das Fibrin gab in Michaelis's Analysen	$N : Co_2 = 1 : 6,2$
Das Albumin gab in Gay-Lussac's und Thénard's Analysen	$N : Co_2 = 1 : 7,9$
Das Albumin gab in Michaelis's Analysen	$N : Co_2 = 1 : 7,8$

Vogel analysirte Fibrin aus Ochsenblut, was durch Waschen mit Wasser von allem Serum und Farbestoff, und durch Behandlung mit Aether und Alkohol von allen darin löslichen fetten Substanzen befreit worden war. Das analysirte Albumin war gekochtes Eiweifs, auf gleiche Weise gereinigt.

Analysen von Vogel:

	In 100 Theilen enthalten	
	Albumin	Fibrin
Kohlenstoff	53,08	53,76
Stickstoff	16,78	18,89
Wasserstoff	6,92	7,21
Sauerstoff	23,22	20,38

Digitized by

Das relative Volum-Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure ist hiernach:

in dem Albumin wie 1 : 7,21,
in dem Fibrin wie 1 : 6,7.

Wie aus dem Vorstehenden sich ergiebt, haben Gay-Lussac, Thénard, Michaelis und Vogel übereinstimmend auf gleiche Quantitäten Stickstoff, in dem Fibrin, weniger Kohlenstoff als im Albumin, gefunden. Auf gleiche Kohlenstoffmengen scheint mithin das Fibrin mehr Stickstoff als Albumin zu enthalten. Dieser Schluss ist, was die Analysen von Gay-Lussac, Thénard und Michaelis betrifft, nicht genau, denn die analysirten Materien enthielten fette Substanzen beigemischt, die nur in den Analysen von Vogel entfernt worden waren. Der Kohlenstoff dieser fetten Körper addirte sich bei der Verbrennung zu dem der Substanz und musste das relative Verhältniss an Kohlenstoff erhöhen. In der That haben Gay-Lussac, Thénard und Michaelis in dem Albumin mehr Kohlenstoff (dem relativen Verhältnisse nach) gefunden, als Vogel, nach dem Letztern ist im Gegentheil der Kohlenstoffgehalt des Fibrins gröfser, was nur einer vollkommneren Verbrennung oder einer genaueren Stickstoffbestimmung zugeschrieben werden kann.

Den angeführten Resultaten stehen, namentlich was den Stickstoffgehalt betrifft, die Analysen von Mulder entgegen. Dieser ausgezeichnete Analytiker hat den Stickstoff nach der quantitativen Methode, welche J. Liebig beschrieben hat, bestimmt und in seiner Untersuchung des Fibrins und Albumins in beiden einerlei Verhälltniss, und ferner auf 8 At. Kohlenstoff 1 Aeq (2 Atome) Stickstoff erhalten; ihre procentische Zusammensetzung ist nach Mulder folgende:

In 100 Theilen.

	Fibrin.		Albumin aus Eiweifs.		Albumin aus Serum.	
Kohlenstoff	54,56		54,48		54,84	
Stickstoff	15,72		15,70		15,83	
Wasserstoff	6,50		7,01		7,09	
Sauerstoff	22,13		22,0		21,23	
Phosphor	0,33	22,82	0,43	22,81	0,33	22,24
Schwefel	0,36		0,38		0,68	

Das Verhalten des Fibrins und Albumins zu kaustischer Kalilauge in der Wärme und eine hierbei vorgehende Zersetzung, welche von Mulder zuerst beobachtet worden ist, gab ihm ein Mittel an die Hand, die Richtigkeit der von ihm erhaltenen Zahlen einer Controle zu unterwerfen.

Eine Auflösung von Fibrin oder Albumin, die man beide zuvor durch Behandlung mit Aether, Alkohol, Säuren von allen in diesen Flüssigkeiten löslichen Stoffen befreit hat, in mäfsig concentrirter kaustischer Kalilauge eine Zeitlang einer Temperatur von 50° ausgesetzt, giebt mit Essigsäure neutralisirt einen weifsen gelatinösen Niederschlag, welcher weder Schwefel noch Phosphor, aber im übrigen dieselben Elemente und zwar genau in den nämlichen Verhältnissen enthält, wie Fibrin oder Albumin. Schwefel und Phosphor sind ausgetreten, die anderen Elemente

Digitized by Google

sind in Verbindung geblieben. Bei der Neutralisation der Kalilauge, durch welche die ebenerwähnte Umwandlung bewirkt wurde, beobachtet man eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff und man findet nach der Trennung des gebildeten Niederschlags von der Flüssigkeit, in dieser eine gewisse Menge phosphorsaures Alkali.

Die Bildung von Schwefelkalium, auf dessen Zersetzung die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beruht, zeigt auf eine evidente Weise, dass sich dieses Element nicht in oxydirtem Zustande in dem Fibrin und Albumin befindet. Der Sauerstoff des Alkalis, dessen Metall sich mit diesem Schwefel vereinigt hat, trit nach Mulder an den Phosphor, der in dem Fibrin und Albumin enthalten ist, und es entsteht auf diese Weise eine gewisse Menge Phosphorsäure.

Die Bildung von Schwefelkalium und phosphorsaurem Alkali geschieht hier, nach der Ansicht von Mulder, in einer ganz ähnlichen Weise, wie wenn eine der Phosphorsäure analoge Schwefelverbindung des Phosphors mit Alkalien sich zerlegt hätte. Ein Atom Schwefelphosphor P_2S_5 würde in der That mit 5 Atomen Kali geben 5 At. des ersten Schwefelkaliums (5 KS) und 1 At. Phosphorsäure (P_2O_5). Mulder fand nun, dass in dem Albumin Phosphor und Schwefel sich den Atomen nach verhalten wie 2 : 4, dass sich darin also auf 2 At. Phosphor, 1 At. Schwefel weniger befindet, als zur Umwandlung des Phosphors in Phosphorsäure gehört. Wenn deshalb aller Phosphor im nicht oxydirten Zustande in dem Fibrin und Albumin angenommen wird, so lässt sich die Entstehung der Phosphorsäure nach ihrer Zersetzung durch Kalilauge nur einer Desoxydation der animalischen Substanz zuschreiben, da man weder die Entwickelung von Wasserstoff noch die Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Phosphors beobachtet. In noch höherem Grade muss dies bei der Zersetzung des Fibrins angenommen werden, welches nur halb so viel Schwefel enthält und bei der ganz ähnlichen Umwandlung des Caseins, in welchem der Phosphor als Bestandtheil fehlt.

In seiner neuesten Untersuchung der Bestandtheile des Gehirns hat Fremy gefunden, dass diese Materie zwei fette Säuren enthält, welche beide als Verbindungen betrachtet werden müssen, welche fertig gebildete Phosphorsäure enthalten, und es ist hiernach nicht unwahrscheinlich, dass sich auch im Fibrin und Albumin der Phosphor im oxydirten Zustande befindet.

Wenn wir uns in der That in dem Albumin eine Verbindung denken, welche 5 At. Schwefel und 1 At. Phosphorsäure enthält, so würden bei der Behandlung mit Alkali 1 At. Phosphorsäure und damit 5 At. Sauerstoff heraus-, und auf der andern Seite 5 At. Sauerstoff von 5 At. Kali in die Verbindung der organischen Elemente eintreten, in der Art also, dass die Anzahl der Sauerstoffatome ungeändert bliebe, ganz so, als wenn blofs Schwefel und Phosphor, in dem Verhältniss von 5 : 2, abgeschieden worden wäre. Auf die Umwandlung des Fibrins und Caseins lässt sich freilich diese Erklärung nicht anwenden.

Bei einem so aufserordentlich geringen Gehalte von Phosphor und Schwefel ist es aber kaum zu denken, dass man durch die Analyse mit vollkommner Sicherheit den wahren Gehalt an diesen Elementen festzustellen vermag. Das relative Verhältniss von beiden lässt sich ohne Zweifel mit annähernder Genauigkeit bestimmen; man kann ausmitteln, dass

Digitized by Google

das Albumin mehr und zwar um wie viel mehr Schwefel als das Fibrin enthält, ob aber in zehntausend Milligrammen der Substanz sich 36 oder 40 Milligramm Schwefel befinden, dies lässt sich, da der schwefelsaure Baryt in sauren Flüssigkeiten nicht ganz unauflöslich ist, mit absoluter Bestimmtheit nicht entscheiden. Auf 1 At. Phosphor enthält das Fibrin nach Mulder's Analysen nahe an 400 At. Kohlenstoff, aber ein sehr kleiner Beobachtungsfehler erhöht oder erniedrigt dieses Verhältniss um 10 und mehr Atomen Kohlenstoff. Unsere Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure sind zuletzt weit entfernt, die Schärfe von denen anderer Körper zu besitzen, so dass man gerade auf die Richtigkeit des Phosphorgehaltes kein zu grofses Gewicht legen darf.

Der durch Auflösung des Fibrins und Albumins in erhitzter Kalilauge beim Uebersättigen mit Essigsäure erhaltene gelatinöse Niederschlag trocknet zu einer weifsen oder gelblichweifsen Masse ein, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt; aus beiden Substanzen dargestellt, zeigt sie einerlei Beschaffenheit und in ihren übrigen Eigenschaften ein völlig gleiches Verhalten.

Mulder hat dieser Substanz den Namen Protein gegeben, den wir beibehalten, von *πρωτευω* »ich nehme den ersten Platz ein«, weil er voraussetzt, dass es der eigentliche organische Grundstoff der wichtigsten Gebilde des Thierkörpers sey. Diese Ansicht entsprang aus seiner Zusammensetzung. Die Analyse des Proteins gab ihm nämlich:

In 100 Theilen.

	Protein	
	aus Fibrin.	aus Albumin.
Kohlenstoff	55,44	55,30
Stickstoff	16,05	16,02
Wasserstoff	6,95	6,94
Sauerstoff	21,56	21,74

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass das Protein Stickstoff und Kohlenstoff in dem Verhältniss (dem Volumen nach) enthält, wie 1 : 8; dies ist dasselbe, was Mulder in dem Fibrin und Albumin gefunden hat.

Um über die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins alle Zweifel zu beseitigen und diesen Gegenstand bis zu einem gewissen Grade festzustellen, hat sich Dr. Scherer neuerdings mit einer Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Als das Hauptresultat seiner wichtigen Arbeit hat sich herausgestellt, dass man durch die gewöhnliche qualitative Methode in der Stickstoffbestimmung unter allen Umständen bei der Verbrennung ein gröfseres Verhältniss an Stickstoff erhält, als dem wahren Gehalte entspricht; Scherer erhielt in einer grofsen Anzahl von Verbrennungen bei dem Fibrin im Durchschnitt das Verhältniss von 1 Vol. Stickgas auf 6,9 bis 7 Vol. Kohlensäuregas, beim Albumin das Verhältniss beider wie 1 : 7,1 bis 1 : 7,3. In der quantitativen Bestimmung des Stickstoffs nach der neuen Methode von Varrentrapp und Wille ergab sich aber genau, wie in Mulder's Analysen das Verhältniss von 8 At. Kohlenstoff zu 2 At. Stickstoff. Die von ihm erhaltenen Resultate nach Abzug der unverbrennlichen Bestandtheile sind in 100 Theilen folgende:

Digitized by Google

Analysen von Dr. Scherer.

	In 100 Theilen.		
	des Fibrins.	des Albumins aus Eier.	des Albumins aus Serum.
Kohlenstoff	54,454	55,000	55,097
Stickstoff	15,762	15,920	15,681
Wasserstoff	7,069	7,073	6,880
Sauerstoff, Phosphor, Schwefel	22,715	22,007	22,342

Vergleicht man diese Zahlen mit Mulder's Resultaten, so bemerkt man leicht die vollkommenste Uebereinstimmung. Man kann es hiernach als zweifellos ansehen, dass Fibrin und Albumin, was das Verhältniss ihrer organischen Elemente betrifft, eine gleiche Zusammensetzung besitzen. Das nach Mulder's Angabe dargestellte Protein enthielt in 100 Theilen:

Analysen von Dr. Scherer.

	Protein	
	aus Albumin.	aus Fibrin.
Kohlenstoff	55,160	54,848
Stickstoff	16,216	15,876
Wasserstoff	7,055	6,959
Sauerstoff	21,569	22,317

Wenn man versucht, auf die in der Analyse des Proteins erhaltenen Verhältnisse eine Formel zu entwickeln, so begegnet man in der Festsetzung seines Atomgewichts einer Menge von Schwierigkeiten. Das Protein verbindet sich mit Säuren und Metalloxyden, allein die daraus abgeleiteten Atomgewichte weichen aufserordentlich von einander ab. Die von Mulder analysirten Bleioxydverbindungen enthielten, mit neutralem, essigsaurem und salpetersaurem Bleioxyd dargestellt, 12,45 bis 12,68 Bleioxyd; eine basische Verbindung enthielt 30,68 Bleioxyd; die Silberoxydverbindung gab 12,63 Oxyd, und die mit Schwefelsäure 8,34 Schwefelsäure. Von der schwefelsauren Verbindung des Proteins ausgehend, entwickelt Mulder folgende Formel für die Zusammensetzung des Proteins:

Formel des Proteins nach Mulder.

	In 100 Theilen.
40 At. Kohlenstoff	55,29
62 » Wasserstoff	7,00
10 » Stickstoff	16,01
12 » Sauerstoff	21,70

Das Atomgewicht des Proteins würde hiernach durch die Zahl 5529,528 ausgedrückt werden müssen und 100 Th. der schwefelsauren Verbindung enthielten hiernach 8,31 Schwefelsäure.

Wenn man, von dieser Formel ausgehend, rückwärts die Zusammensetzung des Fibrins und Albumins berechnet, in der Art, dass der gefundene Schwefel und Phosphor in Atomgewichten ausdrückbar wird, so gelangt man zu folgender theoretischen Zusammensetzung beider Stoffe.

Digitized by Google

Mulder's Formeln für:

Fibrin		Albumin	
C_{400}	54,90	C_{400}	54,70
H_{620}	6,95	H_{620}	6,92
N_{100}	15,89	N_{100}	15,84
O_{120}	21,55	O_{120}	21,47
P	0,35	P	0,35
S	0,36	S_2	0,72

Diese Formeln können keiner Discussion unterworfen werden, denn die Anzahl der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom des Fibrins und Albumins ist so grofs, und die Gewissheit so einleuchtend, dass die Fehlergrenzen der Analyse um mehre Atome von jedem einzelnen Elemente sich bewegen müssen, dass jede Bemühung in dieser Beziehung von vorn herein als völlig unfruchtbar und erfolglos erscheinen muss. Nach dem angenommenen Atomgewichte des Proteins müsste seine Bleiverbindung und Silberoxydverbindung über 20 Proc. Blei- oder Silberoxyd enthalten, während nur zwischen 12 und 13 Proc. erhalten wurden. Der in der Formel angenommene Kohlenstoffgehalt ist ferner kleiner, als der durch den Versuch gefundene; der Wasserstoffgehalt im Gegentheil gröfser. Dies sind hinlängliche Anzeigen, dass die Formel selbst, nicht als der wahre Ausdruck der Zusammensetzung angenommen werden darf.

Bei der Unmöglichkeit, das wahre Gewicht eines Atoms Proteins festzusetzen, muss man sich, da man, der Vergleichung wegen, eine Formel nicht entbehren kann, mit derjenigen begnügen, welche der schärfste Ausdruck der Analyse ist. Unter allen, die sich darbieten, drückt die folgende empirische Formel die durch die Analyse erhaltenen Zahlen am besten aus:

Empirische Formel des Proteins:

C_{48}	55,76
N_{12}	16,13
H_{72}	6,83
O_{14}	21,28

Um für Albumin und Fibrin eine Formel zu geben, müsste man vorher mit Zuverlässigkeit wissen, in welchem Zustande Phosphor und Schwefel in beiden enthalten sind, in welcher Weise sie bei Behandlung mit kaustischen Alkalien austreten. Es ist aufserordentlich wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass der Schwefel als Schwefelwasserstoff und der Phosphor als Phosphorsäure durch das Alkali hinweggenommen werden, und wenn wir uns nun denken, dass mit 0,36 Proc. Schwefel 0,0225 Wasserstoff hinweggenommen werden, so würde der mittlere Gehalt von 7,062 Proc. Wasserstoff im Fibrin und Albumin reducirt werden auf 7,04, und in einer ähnlichen Weise würde durch das Austreten von Sauerstoff mit Phosphor der Sauerstoffgehalt von beiden sich von 22,715 oder 22,00 auf 22,5 und 21,8 Proc. vermindern. Die Beobachtungsfehler, auch bei den vollkommensten Analysen, sind aber gröfser als diese Differenzen. Dies will natürlich nichts anderes sagen, als dass die Formel des Fibrins und Albumins, sobald in denselben Phosphor und Schwefel zu ganzen Atomzahlen aufgenommen werden sollen,

Digitized by Google

nicht einmal die Fehlergrenzen festsetzt, dass wir über zwei und mehre Atome Wasserstoff oder Sauerstoff, die sich mehr oder weniger darin befinden, nicht entscheiden können. Wenn wir Fibrin und Albumin der Analyse unterwerfen, so erhalten wir für ihre Elemente gewisse Zahlenverhältnisse, die sich gleich bleiben, in der Art, dass zwei Analysen von Fibrin in ihren Fehlergrenzen nicht mehr von einander abweichen, als zwei Analysen, die eine von Fibrin, und die andere von Albumin. Wir schliefsen daraus auf eine gleiche Zusammensetzung, und dieser Schluss ist wahr, gleichgültig, wie grofs oder klein die Anzahl der Atome in diesen Körpern auch seyn mag.

Ein genauer Ausdruck der organischen Bestandtheile des Fibrins und Albumins, das heifst, eine Formel für Protein ist für uns allein von Wichtigkeit. Wenn wir uns denken, dass aus dem Albumin und Fibrin im Blute alle anderen Gebilde des thierischen Körpers entspringen, so ist vollkommen gewiss, dass dies nur auf die Weise geschehen kann, dass gewisse Elemente hinzu-, oder dass gewisse Bestandtheile davon austreten. Suchen wir nun z. B. für die Zellen und Leim gebenden Gebilde, Sehnen, Haare, Horn und die übrigen, einen analytischen Ausdruck auf, in welchem die Anzahl der Atome des Kohlenstoffs als eine unveränderliche Gröfse angenommen wird, so lässt sich auf den ersten Blick bemerken, wie und in welcher Art dies Verhältniss der andern Elemente sich geändert hat. Dies umfasst aber alles, was die Physiologie bedarf, um Einsicht in die Bildungs- und Ernährungsprocesse des thierischen Organismus zu erhalten.

Die Untersuchungen von Mulder und Scherer ergeben in dieser Hinsicht folgende Beziehungen. Nimmt man nämlich an, dass alle übrigen Hauptbestandtheile des Thierkörpers aus dem Protein entspringen, so ist:

Organische Bestandtheile

des:	Protein.
Albumin und Fibrin	$C_{48}\ N_{12}\ H_{72}\ O_{14}$
Chondrin	$C_{48}\ N_{12}\ H_{80}\ O_{20}$
Leimgebilde, Sehnen	$C_{48}\ N_{15}\ H_{82}\ O_{18}$
Haare, Horn	$C_{48}\ N_{14}\ H_{76}\ O_{17}$
Arterienhaut	$C_{48}\ N_{12}\ H_{76}\ O_{16}$

Die Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass, bei dem Uebergange des Proteins in Chondrin, Wasserstoff und Sauerstoff, bei den Sehnen und Zellen, aufser diesen Elementen, noch Stickstoff hinzugetreten ist, dass bei der Bildung der Haare eine ähnliche Aufnahme stattgefunden hat und dass zuletzt Arterienhaut von Protein sich blofs durch die Elemente von 2 At. Wasser unterscheidet.

Bezeichnen wir nun die Formel des Proteins $C_{48}N_{12}H_{72}O_{14}$ mit Pr, so sind Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei der Bildung der anderen Thierbestandtheile in folgenden Verhältnissen hinzugetreten:

Albumin und Fibrin	$= Pr$
Chondrin	$Pr + H_8\ O_6$
Haare, Horn	$Pr + N_2H_6\ O_3$
Arterienhaut	$Pr + H_4\ O_2$
Sehnen, Zellen	$Pr + N_3H_{10}O_8$

Digitized by Google

Der hinzugetretene Sauerstoff kann aus der Luft oder in der Form von Wasser, der Wasserstoff ebenfalls in der Form von Wasser, oder als Ammoniak, aufgenommen worden seyn. Die bei der Umwandlung des Proteins aufgenommenen Elemente zu bekannten Verbindungen geordnet, entsprechen folgenden Zusammensetzungen:

		Ammoniak.	Wasser.	Sauerst.
Fibrin und Albumin . . .	= Pr			
Chondrin	= Pr		+ $4H_2O$	+ 2O
Haare, Horn	= Pr	+ N_2H_6	+ » »	» 3O
Arterienhaut	= Pr		+ $2H_2O$	
Sehnen, Zellen	= 2Pr	+ $3N_2H_6$	+ H_2O	+ 7O

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass alle übrigen Gebilde des Thierkörpers auf eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff-Atomen mehr Sauerstoff enthalten, als wie die Bestandtheile des Blutes; bei ihrer Entstehung ist offenbar im Respirationsprocesse Sauerstoff zu den Elementen des Proteins hinzugetreten; bei der Arterienhaut die Elemente des Wassers; bei der des Chondrins Sauerstoff und die Bestandtheile des Wassers; bei der der anderen, Sauerstoff und die Elemente des Ammoniaks.

In diese Form gebracht, sieht man ein, wie die Bestandtheile des Thierkörpers einer in den andern, vorwärts und rückwärts übergehen können; man darf aber, wie sich von selbst versteht, diese Form nicht für mehr als ein Bild betrachten, geeignet, uns diese Vorgänge zu versinnlichen, denn es wäre wohl dem Chemismus zu viel eingeräumt, wenn man Arterienhaut für ein Hydrat, oder das Ammoniak und Wasser als solche in die neuen Gebilde eingehend, betrachten wollte. Wir wissen nur, um wie viel der eine Bestandtheil an Elementen mehr oder weniger enthält, wie sie aber geordnet sind, dies kann man beim schwefelsauren Kali nicht entscheiden, wie viel weniger bei organischen Atomen so zusammengesetzter Art.

Aufser den genannten Elementen enthalten Albumin und Fibrin schwefelsaure und phosphorsaure Erdsalze, die wir als unverbrennlichen Rückstand beim Einäschern finden. Der Gehalt an letzteren scheint nicht constant zu seyn, wenigstens ist er von verschiedenen Beobachtern sehr ungleich gefunden worden. Scherer erhielt vom Fibrin 1,839 Proc., Berzelius 0,75, Mulder 0,77, Vogel 2,66 Proc. unverbrennlichen Rückstand, welcher aus phosphorsaurem Kalk und schwefelsaurem Kalk bestand. Berzelius erhielt vom Albumin aus Serum 1,8 Proc., Scherer 1,265 Proc., ferner 2,106 Asche, welche die nämlichen Bestandtheile enthielt. Die Asche des Serums vor der Behandlung mit Alkohol beträgt 6 — 9 Proc., sie enthält, neben den genannten Kalksalzen, schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures Natron-, Bittererde und Kochsalz und Kalisalze.

Das Hämatin aus Ochsenblut, von Lecanu, enthält nach der Analyse von Mulder:

Hämatin	in 100 Theilen.	
Kohlenstoff	66,49	65,91
Stickstoff	10,54	10,54
Wasserstoff	5,30	5,37
Sauerstoff	11,01	11,75
Eisen	6,66	6,58

Mulder berechnet hieraus die Formel $C_{44}H_{44}N_6O_6Fe$, welche mit Protein in keine Beziehung gebracht werden kann.

Aus dem Blute entsteht in dem Ernährungsprocesse die Substanz der Zellen und Gewebe, das Fibrin und die Nervensubstanz; es ist von Interesse, seine Zusammensetzung mit der des Muskelfleisches zu vergleichen, in welchem wir seine Bestandtheile und zwar in einem ähnlichen Verhältnisse wiederfinden müssen. Man kann das Muskelfleisch als Blut betrachten, was eine höhere organisirte Form angenommen hat. In der That hat die Analyse ergeben, dass die Zusammensetzung der Muskelfaser vom Ochsen nicht mehr von der des Ochsenblutes abweicht, als zwei Analysen vom Blute allein, oder vom Muskelfleische untereinander abweichen.

	Ochsenblut in 100 Theilen.		Ochsenfleisch.	
	(Dr. Playfair.)	(Boeckmann.)	(Playfair.)	(Boeckmann.)
Kohlenstoff	51,950	51,965	51,83	51,893
Wasserstoff	7,165	7,330	7,56	7,590
Stickstoff	17,172	17,173	17,15	17,160
Sauerstoff	19,295	19,115	19,23	19,127
Asche	4,418	4,413	4,23	4,230

Es wurde zu diesen Analysen fettfreie Muskelfaser gewählt, welche bei 100° bis zur Entfernung aller Feuchtigkeit getrocknet worden war.

Das Blut war ein Gemenge von arteriellem und venösem Blute, so wie es beim Schlachten erhalten wird; man liefs es frisch in kleinen Portionen in einem erwärmten silbernen Gefäfse eintrocknen, wo es sich nach einigen Minuten in Gestalt einer glänzenden, brüchigen, uncoagulirten Masse umwandelte, die sich leicht zum feinsten Pulver reiben liefs. In diesen Analysen ist der Stickstoff nach der qualitativen Methode bestimmt, nach der man einerlei Verhältniss Kohlensäure und Stickgas (1 : 7) erhielt. Nach der quantitativen Methode ist der Stickstoffgehalt etwas gröfser, was aber auf die Schlüsse, die man daraus ziehen kann, ohne den geringsten Einfluss ist.

	Serum	Blutkuchen
Nach Lecanu enthalten 1000 Blut	867,51	132,49
Nach Prévost und Dumas	870,8	129,2
Nach Beiden im Mittel enthalten 1000 Blut	869,1547	130,8453

1000 Theile menschliches Blut enthalten ferner:

869,1547 Serum enthalten	790,3707	Wasser.	
	10,9800	phosphorhaltiges Fett, Cholsterin, Serolin, freies Oel u. Margarinsäure, Kochsalz, Chlorkalium, Salmiak, kohlens. Natron, kohlens. Kalk, -Bittererde, phosphors. Natron, Kalk, Bittererde, schwefels. Kali, milchs. Natron, Salz mit fixen und flüchtigen Fettsäuren.	
	67,8040	Albumin.	
130,8453 Blutkuchen enthalten	2,9480	Fibrin.	Fett, alkalische u. Erdsalze enthaltend.
	2,2700	Hämatosin (veränderter Blutfarbestoff).	
	125,6273	Albumin und Fibrin der Blutkörperchen.	
1000,0000	1000,0000.		

Digitized by Google

Nach Lecanu ist der Wasserstoffgehalt in dem Blute des Mannes geringer, als in weiblichen Individuen, das Albumin des Serums ist in dem Blute beider sehr nahe gleich, die Menge des Blutkuchens (trocken) ist im männlichen Blute gröfser, wie im weiblichen. In Zahlen ausgedrückt, sind diese Verhältnisse nahe die folgenden:

	Im männlichen Blute		im weiblichen Blute	
	Maximum.	Minimum.	Maximum.	Minimum.
Wassergehalt	805,263	778,625	853,135	790,394
Albumin im Serum	78,270	57,890	74,740	59,159
Blutkuchen (trockner)	148,450	115,850	128,999	68,349

Mittel-Wassergehalt	791,944	821,764
» Albumin	68,080	66,949
» Blutkuchen	132,150	99,169

Der Wassergehalt in dem Blut von lymphatischen Individuen ist gröfser, als bei sanguinischen, das Verhältniss des Albumins im Serum ist in beiden das nämliche, das Blut von sanguinischen enthält mehr Blutkuchen (Albumin, Fibrin, Farbestoff der Blutkörperchen zusammengenommen), als das Blut von lymphatischen.

	In dem Blut lymphatischer		sanguinischer Individuen *).	
	Männliches	weibliches	männliches	weibl. Bl.
Wassergehalt	800,566	803,710	786,584	793,007
Albumin im Serum	71,7015	68,660	75,850	71,261
Blutkuchen	136,497	126,174	116,667	117,300

Nach Denis ist das Foetal-Blut reich an Blutkörperchen, seine Zusammensetzung ist der des Blutes der Placenta gleich, bis zum 5ten Monat nimmt der Wassergehalt zu, von da bis zum 40sten Jahr nimmt er wieder ab. Von dem 40 — 70sten Jahr an wächst der Wassergehalt wieder. In gleichen Mengen Blut vom 5monatlichen Foetus, 40- und 70jährigen Individuen sind die beiden ersteren, wenn ihr Gehalt an Blutkörperchen verglichen wird, mit dem des Foetus vor dem fünften Monat und dem Blut eines Individuums nach dem 40sten Jahr reicher an Blutkörperchen. Der Albumingehalt im Serum scheint keinem Wechsel zu unterliegen.

In Beziehung auf die Nahrung ist der Wassergehalt gröfser bei schlecht genährten Individuen, der Gehalt an fester Substanz demnach gröfser in dem Blut von gut genährten.

Bestimmte constante Unterschiede des venösen von dem arteriellen Blut, in Beziehung auf sein specifisches Gewicht, Wärmecapacität, Gerinnbarkeit, sind nicht beobachtet worden; Wasser und Fibringehalt sind hingegen in beiden ungleich.

Das venöse Blut enthält mehr Wasser, wie das arterielle, das letztere ist reicher an Blutkörperchen.

	Pferdeblut.		
		Wasser.	Feste Substanz.
Arterielles Blut aus der Aorta	I.	783,83	216,17
» » aus der Carotis	II.	785,50	214,50
Venöses Blut	I.	795,67	204,32
	II.	804,55	195,45

*) Alle Bestimmungen von Lecanu beziehen sich auf venöses Blut.

Digitized by Google

Das arterielle Blut enthält mehr Fibrin als das venöse.

	Venöses:	Arterielles:
I. 1000 Blut geben (Lecanu) Fibrin	5,12	10,69
II. » » » »	4,59	5,20

Das arterielle Blut enthält mehr Blutkuchen (Fibrin, Blutfarbestoff und Albumin in den Blutkörperchen), als das venöse.

1000 Blut enthalten

	arterielles:		venöses:	
	aus der Aorta,	Carotis,	untern Hohlvene,	Jugularis.
Blutkörperchen	122,68	126,6	106,759	111,00

Das Blut enthält Gase, darunter Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff, die durch die Luftpumpe ausgeschieden werden können, oder welche einem Strome von Wasserstoffgas, was man durchleitet, folgen (Magnus). Das arterielle Blut enthält mehr durch die Luftpumpe ausscheidbare Kohlensäure, als das venöse, überhaupt ist es an Gasen reicher.

1000 Vol. Pferde-Blut geben nach Magnus

	aus venösem Blute:	aus arteriellem Blute:
Kohlensäure	47 Vol.	70,2
Sauerstoff	12 »	25,0
Stickstoff	7 »	9,9

1000 Vol. Kalbs-Blut:

Kohlensäure	55,6 Vol.	71,0
Sauerstoff	9,6 »	28,1
Stickgas	6,4 »	18,1

Der Sauerstoffgehalt des Blutes erscheint höchst problematisch, wenn man erwägt, dass das Fibrin die Fähigkeit besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und diesen Sauerstoff in Kohlensäure zu verwandeln, und der Blutfarbestoff ausgezeichnet ist durch die Leichtigkeit, mit der er den atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt. Wenn das venöse Blut Sauerstoff in freiem, unverbundenem Zustande enthält, so begreift man nicht, wie durch Hinzuführung von mehr Sauerstoff seine Farbe sich ändern, wie dieser in Verbindung treten kann, während der darin vorhandene, keine Verbindung mit seinen Bestandtheilen einzugehen scheint.

Das venöse Blut ist schwarzroth, das arterielle hochroth; das letztere wird schwarzroth durch Hinzuführung von freier Kohlensäure. Da nun das arterielle Blut mehr Kohlensäure wie das venöse enthält, so kann die Farbe des letztern nicht durch Kohlensäure bedingt, und die Kohlensäure in dem arteriellen Blute kann nicht in freiem Zustande darin enthalten seyn.

Nach Marcet's Analyse enthalten 1000 Th. Serum:

Wasser	900,00
Albumin	86,80
Extractive Thierstoffe . . } milchsaure Salze . . . . . }	4,00
Kochsalz und Chlorkalium	6,60
Latus . .	997,40

Digitized by Google

Transport . .	997,40
Schwefelsaures Kali	0,35
Kohlensaures Natron	1,65
Phosphors.Kalk-u.Bittererde	0,60
	1000,00.

1000 Kubikcentimeter Serum, welche 1028 Grammen wiegen, enthalten mithin 1,696 Gramm kohlensaures Natron; 1,696 Gr. kohlens. Natron enthalten 0,692 Gramm Kohlensäure; dieses Salz ist im Blute als doppeltkohlensaures Natron enthalten, dessen Kohlensäure in dieser Form doppelt so viel beträgt, als wie im neutralen, nämlich für 1000 C.C. Blut 1,384 Gram. Kohlensäure. 1000 Kubikcentimeter Kohlensäure wiegen 1,97938 Gram., und daraus berechnen sich für 1000 C.C. Serum 700 C.C. Kohlensäure. Da nun 100 Theile Blut 87 Th. Serum enthalten, so beträgt der Gehalt des Blutes an Kohlensäure in der Form des doppeltkohlensauren Natrons auf 1000 Volum Blut — 609 Vol. Kohlensäure.

Doppeltkohlensaures Natron in seiner wässrigen Lösung giebt, an durchstreichende Luft oder Wasserstoffgas, kohlensaures Gas ab (Magnus); im luftleeren Raume verliert es ebenfalls einen Theil seiner Kohlensäure.

In Magnus' Versuchen erhielt er in 6 Stunden:

I.	aus 1000 C.C. Blut	. . .	248	C.C.	Kohlensäure
II.	»	»	»	»	. . .	214	»	»
III.	»	»	»	»	. . .	352	»	»
Im Mittel aus 1000 C.C. Blut	. . .	271	Vol.	Kohlensäure.

Dies ist etwas weniger, als das Kohlensäure-Volum, was im Blut das neutrale Salz in doppeltkohlensaures Natron verwandelt.

In 24 Stunden wurde erhalten:

IV.	von 1000 C.C. Blut	. . .	373	Vol.	Kohlensäure
V.	»	»	»	»	. . .	399	»	»
VI.	»	»	»	»	. . .	540	»	»

In 24 Stunden, wo das Blut schon anfängt, die vor sich gehende Zersetzung durch den Geruch zu erkennen zu geben, erhält man offenbar einen Theil der Kohlensäure des neutralen Salzes, vielleicht in Folge der Bildung von Milchsäure.

Wenn man sich erinnert, dass das Serum von venösem Menschenblute sein gleiches Volum kohlensaures Gas absorbirt, und dass das frisch geschlagene Menschenblut (Serum und Blutkörperchen) die Fähigkeit, kohlensaures Gas in gleicher Menge aufzunehmen, nach den Versuchen von Dr. Jones, ebenfalls besitzt, so ist es völlig unmöglich, sich über dieses Verhalten Rechenschaft zu geben, wenn das Blut in der That, so wie man annimmt, freie Kohlensäure enthält; es absorbirt so viel kohlensaures Gas, wie ein gleiches Vol. Wasser zu seiner Sättigung bedarf, was nicht, oder nur in einem geringeren Grade geschehen könnte, wenn es zum Theil schon mit Kohlensäure gesättigt wäre. Eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, wie das Blut oder das Serum, kann keine freie Kohlensäure enthalten, sie müsste denn in einer eigenthümlichen Weise mit den Blut-

Digitized by Google

körperchen verbunden seyn, aber in dieser Form ist sie nicht in dem Zustande, wie in einer wässrigen Auflösung, darin enthalten. Das Albumin im Serum wird offenbar durch die vorhandenen Salze mit alkalischer Basis in Auflösung erhalten, neutrales kohlensaures Natron besitzt diese Fähigkeit in einem höhern Grade, als andere alkalische Salze und wird darin von doppeltkohlensaurem Kali (nach Bird) noch übertroffen.

Fällt man Serum mit Alkohol und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollständig aus, so bleibt Albumin zurück, dessen Asche kein lösliches Alkali enthält; wäre das Albumin in chemischer Verbindung mit Natron darin enthalten, so müsste der Niederschlag diese Basis enthalten.

Doppelt kohlensaures Natron löst sich nicht in reinem Alkohol, wird aber von wässrigem Weingeist leicht aufgenommen.

Fällt man Blut mit Alkohol und leitet durch die vom Coagulum abfiltrirte Flüssigkeit einen Strom Wasserstoffgas, so enthält dieses Gas Kohlensäure. Dieses Verhalten entfernt jeden Zweifel über den Ursprung dieser Kohlensäure, sie ist im Blute fertig gebildet vorhanden und nicht Product einer vor sich gehenden Zersetzung; man erhält ebenfalls kohlensaures Gas und Blut, wenn es vor dem Einleiten des Wasserstoffgases mit einer Auflösung von Kochsalz gemischt wird, mit Materien also, welche die Fäulniss hindern.

Gegen das Vorhandenseyn der Kohlensäure als freie Kohlensäure spricht noch das Verhalten des Blutes zu Sublimatlösung.

Eine Auflösung von Sublimat kann mit doppelt kohlensaurem Natron ohne merkbare Zeichen einer Zersetzung gemischt werden, allein in dieser Mischung bilden sich sehr bald glänzende, braune Krystalle von Chlorquecksilberoxyd, und von diesem Moment an findet man in der Flüssigkeit freie Kohlensäure.

Das Wasserstoffgas, was man durch ein Gemisch von Blut mit Sublimatlösung leitet, trübt das Kalk- oder Barytwasser so stark, wie ein Strom von freier Kohlensäure, ohne Vergleich stärker, wie Blut ohne Sublimatlösung. Ferner lässt sich dem Blute, durch Zusatz von neutralem essigsauren Bleioxyde, besser noch durch basisch essigsaures Bleioxyd, die Eigenschaft, kohlensaures Gas an durchstreichendes Wasserstoffgas abzugeben, völlig nehmen. Diese Thatsachen sind aber einer doppelten Interpretation fähig. Nach den vorliegenden Erfahrungen hat die Meinung, dass die Kohlensäure im Blute in der Form von doppelt kohlensaurem Natron enthalten sey, keine Art von Versuch oder Beobachtung gegen sich, sie muss so lange als bewiesen angesehen werden, bis man dargethan hat, dass das Blut weniger Natron enthält, als zur Bildung von doppelt kohlensaurem Alkali erforderlich ist. Magnus, dem das Vorhandenseyn dieses Salzes und seine Eigenschaften nicht entgangen waren, hielt seine Quantität für zu gering, um Rechenschaft von dem Verhalten des Blutes zu geben, allein obwohl in der That das kohlensaure Natron nur 0,00165 von dem Gewicht des Serums beträgt, so ist sie dennoch, wie die Rechnung zeigt, mehr als genügend, um alle beobachteten Erscheinungen auf eine consequente Weise zu erklären.

J. L.

Blut der Amphibien und Fische. Das Blut der Amphibien und Fische hat im Allgemeinen dieselbe Farbe, und so weit dies untersucht ist, eine ähnliche chemische Beschaffenheit, wie das Blut der warmblütigen Thiere. Es gerinnt, aus der Ader gelassen und scheidet

Digitized by Google

sich in Blutkuchen und Blutserum. Es enthält dieselben Bestandtheile wie das Blut der übrigen Thierklassen. Nach den Untersuchungen von Dumas und Prevost enthalten 100 Theile: gemischtes Arterien- und Venen-Blut eines Frosches 6,90 trockenen Blutkuchen, 4,64 trockenes Serum und 88,46 Wasser. Das Serum für sich hinterlässt beim Eintrocknen 5,0 trockenen Rückstand. — Blut aus der Jugularis der Landschildkröte giebt 15,06 trockenen Blutkuchen, 8,06 Serum und 76,88 Wasser; das frische Serum lässt 9,6 trockenen Rückstand.

Das Blut der Forelle enthält in 100 Thln: 6,38 Blutkuchen, 7,25 trockenes Serum und 86,37 Wasser; das frische Serum lässt 6,9 Rückstand. — Das Blut der Aalraupe (*Gadus Lota*) enthält 4,81 Blutkuchen, 6,57 trockenes Serum und 88,62 Wasser; das frische Serum lässt 6,9 Rückstand. — Blut aus der Aorta des Aals enthält 6,0 Blutkuchen, 9,40 Serum und 84,6 Wasser; das Serum hinterlässt 10,0 Rückstand. (Dumas und Prevost.)

Die Blutkügelchen der Fische und Amphibien sind elliptisch; bei der Aalraupe beträgt der gröfsere Durchmesser $^1/_{75}$, der kleinere $^1/_{125}{}^{mm}$; beim Aal der gröfsere $^1/_{82}$, der kleinere $^1/_{115}{}^{mm}$; beim Frosch der gröfsere $^1/_{45}$, der kleinere $^1/_{75}{}^{mm}$; bei der Landschildkröte der gröfsere $^1/_{48}$, der kleinere $^1/_{77}$. Die Blutkügelchen dieser beiden Thierklassen sind demnach durchschnittlich gröfser, als die der warmblütigen Thiere; im Verhältniss ihrer Gröfse sind sie aber stets geringer an Zahl als bei warmblütigen Thieren. — Das Blut der Amphibien und Fische hat, so wie folglich die Thiere selbst, die Temperatur des sie umgebenden Mediums.

J. L.

Blut der Vögel. Es enthält im Allgemeinen mehr trockenen Blutkuchen als das der Säugethiere. Dumas und Prevost fanden in 100 Theilen:

	Blut.			Serum.
	tr. Blutkuchen.	tr. Serum.	Wasser.	trockn. Rückst.
Junger Rabe	14,66 . . .	5,64 . . .	79,70	— 6,6
Reiher, a. d. Jugularis	13,26 . . .	5,92 . . .	80,82	— 6,8
Ente, a. d. Jugularis . .	15,01 . . .	8,47 . . .	76,52	— 9,9
Hahn, a. d. Jugularis .	15,71 . . .	6,30 . . .	77,99	— 7,5
Taube, a. d. Jugularis .	15,57 . . .	4,69 . . .	79,74	— 5,5

Die Blutkügelchen der Vögel sind, wie die der Fische und Amphibien, elliptisch und ebenfalls gröfser, als die der Säugethiere; beim Raben verhält sich der grofse Durchmesser zum kleinen wie $^1/_{86}{}^{mm}$ zu $^1/_{150}$, beim Reiher wie $^1/_{79}$: $^1/_{150}$, beim Hahn wie $^1/_{81}$: $^1/_{150}$, bei der Taube wie $^1/_{75}$: $^1/_{150}$. — Die Temperatur des Blutes ist im Allgemeinen bei den Vögeln höher, als bei den anderen Thierklassen, ebenso haben die Vögel die meisten Blutkörperchen.

J. L.

Blut der Menschen, Säugethiere s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutlauge s. Blutlaugensalz.

Blutlaugenkohle. Beim Glühen stickstoffhaltiger Materien mit kohlensaurem Kali, wie dies bei der Fabrication des Blutlaugensalzes (siehe d. Art.) geschieht, hinterbleibt nach dem Auswaschen der Masse mit Wasser ein feinzertheilte, sehr stark entfärbende Kohle,

Digitized by Google

welche man Blutlaugenkohle nennt. Die übrigen Eigenschaften derselben siehe Kohle, thierische. *J. L.*

Blutlaugensalz, flüchtiges, Blutlauge, flüchtige, synonyme mit Ferrocyan-Ammonium.

Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium, Kaliumeisencyanür, blausaures Eisenoxydul-Kali, Ferrocyankalium). Formel: Cfy + 2K, 3 aq.

Zusammensetzung:

1 At. Ferrocyan	1328,94	6 At. Cyan	6 At. Kohlenst.	458,622	17,29
			6 » Stickstoff	531,120	20,07
		4 » Eisen		339,210	12,85
2 » Kalium				979,830	37,03
3 » Wasser				337,434	12,75
				2646,216	100,00

Die Fabrikation des Blutlaugensalzes ist für den Chemiker von ganz besonderer Wichtigkeit, da sie ihm in diesem Salze das Material zu allen Cyanverbindungen liefert. Wie und auf welche Weise es gewonnen wird, ist in allen chemischen Werken angegeben, auf welchen Principien seine Bildung aber beruht, ist den Fabrikanten kaum bekannt, und sie erleiden aus Mangel an Einsicht in seine Entstehungsweise einen Verlust von mehr als einem Drittel ihres Produktes.

Um eine klare Vorstellung seiner Bildung zu haben, ist es vor Allem nöthig, sich mit seinem Verhalten und seinen Eigenschaften bekannt zu machen.

Das Blutlaugensalz stellt grofse, an den Endkanten und Ecken abgestumpfte quadratische kurze Soden oder Tafeln dar, deren Kernform ein Quadratoctaëder ist, die Krystalle besitzen eine rein citronengelbe Farbe, von 1,832 spec. Gewicht, sie lösen sich in 4 Th. kaltem, in ihrem doppelten Gewichte kochendem Wasser und besitzen einen bitterlich süfsen, hinternach salzigen Geschmack; sie sind unlöslich in Weingeist und ihre wässrige Auflösung wird davon in glänzenden Schuppen oder Blättchen gefällt. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren ihr Krystallwasser bei 100°, indem sie weifs werden. Wenn man sich die Bestandtheile seines Krystallwassers zwischen Cyan, Eisen und Kalium vertheilt denkt, so ist der Wasserstoff und Sauerstoff dieses Wassers genau hinreichend, um das Eisen in Eisenoxydul, das Kalium in Kali, das Cyan in Blausäure zu verwandeln.

Wird trocknes Blutlaugensalz für sich in einem verschlossenen Gefäfse zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Cyankalium und in Kohlenstoffeisen unter Entweichen von Stickgas. Setzt man ein Gemenge von Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali der Glühhitze aus, so entsteht Cyankalium und Eisenoxydul unter Entwickelung von Kohlensäure; setzt man dieser Mischung Kohle zu, so bleibt metallisches Eisen in der geschmolzenen Masse.

Denken wir uns das Blutlaugensalz zusammengesetzt aus zwei Cyanverbindungen, nämlich aus Cyankalium und Cyaneisen (entsprechend in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxydul), so erklärt sich die Zersetzung durch Glühhitze auf folgende Weise. Das Cyaneisen allein wird hierdurch zerlegt, der Stickstoff des Cyans entweicht, sein Kohlenstoff bleibt in Verbindung mit dem Eisen. Wird dem Blutlaugensalze koh-

Digitized by Google

lensaures Kali zugesetzt, so zerlegt sich das Kali mit dem Cyaneisen in Eisenoxydul und Cyankalium, das Kali giebt seinen Sauerstoff an das Eisen, das letztere sein Cyan an das Kalium ab; ist Kohle in dieser Mischung vorhanden, so wird das Eisenoxydul auf die gewöhnliche Weise reducirt. Die Zersetzung des Cyaneisens ist in diesem Falle ganz ähnlich der Zersetzung anderer Cyanmetalle, deren Metalle fähig sind, Verbindungen mit dem Kohlenstoff einzugehen. Wir kennen in dem Silber ein Metall, was ein dem Eisen ähnliches Verhalten zeigt, und dies erklärt die sonderbare Zersetzung, welche das Cyansilber beim Glühen erleidet; für sich erhitzt, schmilzt es anfangs unter Entwickelung von Cyangas, bei einer gewissen Temperatur aber entsteht in der schmelzenden Masse eine Feuererscheinung, begleitet von einem heftigen Aufbrausen; dies ist der Zeitpunkt, wo das noch vorhandene Cyan sich in entweichendes Stickgas und Kohle zerlegt, die sich mit dem Silber vereinigt. Blutlaugensalz kann nach diesem wohlbekannten Verhalten als solches, in einer glühenden Mischung, welche Kohle und kohlensaures Kali enthält, fertig gebildet, nicht gedacht werden. Ueberblicken wir im Allgemeinen die Darstellung des Blutlaugensalzes im Grofsen, so haben wir in thierischen Substanzen, in getrocknetem Blut, Klauen, Hörnern, Hufen, Borsten und gewöhnlicher Pottasche die Materialien, die zu seiner Gewinnung benutzt werden. Die Pottasche wird in geschlossenen oder offenen Gefäfsen zum Fluss gebracht, und alsdann die thierischen Substanzen, in möglichst trocknem Zustande, eingetragen. Die thierischen Materien werden entweder in natürlichem Zustande zugesetzt, oder sie werden vorher auf Ammoniakgewinnung benutzt, das heifst, sie werden in verschlossenen Gefäfsen der Destillation unterworfen, und nur die rückständige Thierkohle zur Blutlaugensalzgewinnung verwendet.

Das Eintragen der thierischen Substanzen in die schmelzende Pottasche verursacht ein lebhaftes Aufbrausen, eine Entwickelung von kohlensauren und brennbaren Gasen, wodurch die schmelzende Masse aufgebläht, abgekühlt und zum Erstarren gebracht wird, das letztere muss, durch Eintragen in kürzeren oder längeren Pausen, nach und nach, unter fortgesetztem Umrühren mit eisernen Haken, verhütet werden. Die gewöhnlichen Verhältnisse sind gleiche Theile Pottasche und unverkohlte Thiersubstanz, oder 10 Th. Pottasche auf 8 Th. Thierkohle, dieser Mischung setzt man gewöhnlich 3 bis 4 Proc. Eisenfeile zu.

Nach dem Eintragen der Thiersubstanz oder Thierkohle in die Pottasche wird die Mischung durch ein starkes Feuer in ruhigen Fluss gebracht; im Schmelzen besitzt die Masse eine dickliche Consistenz, sie wird ausgeschöpft, sobald sie in allen ihren Theilen gleichförmig, nämlich keine unvertheilte Kohle mehr bemerkbar ist.

Die erkaltete Masse (Schmelze) wird nun in einem eisernen Kessel mit Wasser erwärmt, man lässt die erhaltene erste Lauge sich klären, zieht sie von dem Rückstande ab und laugt diesen zum zweiten und drittenmale mit frischem Wasser aus. Gewöhnlich werden die schwächeren Laugen, anstatt des reinen Wassers, zur ersten Lauge, nämlich zur Auslaugung der Schmelze, benutzt.

Die starken Laugen werden sodann, nachdem sie sich vollkommen geklärt haben, in dem Siedkessel, bei einer 76° R. oder 95° C. nicht übersteigenden Temperatur bis zu 1,27 spec. Gewicht abgedampft und in hölzernen Ständern oder Bottichen der Krystallisation überlassen. Die erhaltenen Krystalle werden zum zweitenmale umkrystallisirt.

Digitized by Google

Nach dem, was oben über das Verhalten des Blutlaugensalzes angegeben ist, enthält die Schmelze keine Spur davon; diese Thatsache lässt sich leicht und durch die einfachsten Versuche darthun. Bringt man z. B. die feingepulverte Schmelze auf einen Trichter und laugt sie aus, aber nicht mit Wasser, sondern mit Branntwein, so findet man in der durchgehenden klaren Flüssigkeit nur Cyankalium und keine Spur Blutlaugensalz. In dem ausgelaugten Rückstande ist man nach der Hand eben so wenig im Stande, durch siedendes Wasser Blutlaugensalz auszuziehen. Wenn man aber die weingeistige Lösung mit dem ausgelaugten Rückstande wieder zusammenbringt und eine Zeitlang in gelinder Wärme digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, es bildet sich Blutlaugensalz. Hieraus geht evident hervor, dass das Blutlaugensalz erst bei der Auflösung der Schmelze gebildet wird und zwar durch die Einwirkung der löslichen Bestandtheile der Lauge auf den unlöslichen Rückstand der Schmelze.

Das Verhalten des Cyankaliums zum Eisen und zu gewissen Verbindungen des Eisens erklärt die Entstehung des Blutlaugensalzes auf eine höchst einfache Weise.

Das Cyankalium selbst entsteht beim Zusammenbringen von schmelzender Pottasche mit stickstoffhaltigen animalischen Substanzen auf zweierlei Weise. Wird gewöhnliche Holzkohle, mit kohlensaurem Kali gemengt, einer hohen Temperatur ausgesetzt, so erhält man bekanntlich Kalium, was in Dampfgestalt übergeht und in Vorlagen verdichtet werden kann; dem Kali und der Kohlensäure, beiden wird in diesem Processe Sauerstoff entzogen, das Kali wird zu Kalium, die Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandelt. Seitdem man diese Zersetzungsweise kennt, wird kaum noch der frühere Weg zur Darstellung des Kaliums gewählt.

Nehmen wir nun Kalium und erhitzen es mit verkohltem Blut, so schmilzt es zu einer klaren Salzmasse zusammen, welche freie Kohle und reines Cyankalium enthält. Durch die Einwirkung des Kaliums auf das verkohlte Blut wird ihm aller Stickstoff und eine gewisse Menge Kohlenstoff entzogen, beide treten zu Cyan zusammen, welches mit dem Kalium eine Verbindung eingeht.

Alle Thiersubstanzen enthalten ein weit gröfseres Verhältniss Kohlenstoff als das Cyan; sie können betrachtet werden als Verbindungen von Cyan mit Kohlenstoff. Das Verhältniss des Stickstoffs zum Kohlenstoff im Cyan ist wie 1 Aeq. von dem erstern zu 2 Aeq. des andern, in Klauen, Haaren, Blut und Horn ist das Verhältniss wie 1 : 6, sie enthalten also dreimal so viel Kohlenstoff, als zur Bildung des Cyans nöthig ist. Schmelzen wir diese Thiersubstanzen mit kohlensaurem Kali in einer hohen Temperatur zusammen, so wird der freie Kohlenstoff das Kali und die Kohlensäure reduciren, es wird Kohlenoxyd und Kalium entstehen, welches letztere durch seine Wirkung auf die vorhandene Stickstoffkohle Cyan bildet, mit dem es in Verbindung bleibt. Die geschmolzene Masse enthält demnach Cyankalium und unzersetztes kohlensaures Kali.

Dies ist aber nicht die einzige Art, wie Cyankalium entstehen kann; es entsteht nämlich ebenfalls in grofser Menge, wenn Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali geleitet wird; die Art und Weise, wie es sich in diesem Falle bildet, erklärt sich einfach aus dem Verhalten von Ammoniakgas zur Kohle allein, denn dieses

Digitized by Google

Gas, wenn man es über glühende Holzkohle leitet, wird vollständig zersetzt in Wasserstoffgas und in Blausäure, es treten zu seinen Elementen 2 At. Kohle, die sich damit zu den eben genannten Verbindungen vereinigen. $\overset{\text{Ammoniak}}{N_2 H_6} + \overset{\text{Kohle}}{C_2} = \overset{\text{Blausäure}}{C_2 N_2 H_2} + \overset{\text{Wasserstoffgas.}}{H_4}$ (Langlois, Kuhlmann, J. L.). Die Blausäure zerlegt nun das glühende kohlensaure Kali in Cyankalium, Wasser und freie Kohlensäure.

Wenn aber thierische Substanzen, im natürlichen Zustande, in schmelzendes kohlensaures Kali getragen werden, so verkohlen sie sich; dies ist die erste Veränderung, die sie durch den Einfluss der hohen Temperatur erfahren; ein Theil der Produkte, die sich bei ihrer Verkohlung bilden, ist flüchtig, und unter diesen ist Ammoniakgas der Hauptbestandtheil. In schmelzendes Kali eingetragen, wird also in der ersten Periode eine gewisse Menge Cyankalium gebildet werden, und zwar auf Kosten des Ammoniakgases, was sich in dem glühenden Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali aus den Thierstoffen entwickelt. In der letzten Periode der Schmelzung wird das Cyankalium durch die Einwirkung der Thierkohle auf das vorhandene kohlensaure Kali gebildet werden.

Es ist klar, dass durch Anwendung von Thierstoffen im natürlichen Zustande eine gröfsere Quantität Cyankalium in der geschmolzenen Masse erzeugt werden muss, als wenn sie vorher verkohlt werden, eine Erfahrung, welche den Fabrikanten von Blutlaugensalz wohl bekannt ist.

Ueber die Art, wie Cyankalium in diesem Processe gebildet wird, kann man nach dem Vorhergehenden keinen Zweifel hegen, es ist ganz gleichgültig, ob in der schmelzenden Masse Eisen vorhanden ist oder nicht, es hat keinen Einfluss auf seine Entstehung, wohl aber ist das Eisen unbedingt nöthig zur Verwandlung des Cyankaliums in Blutlaugensalz; wie diese Verwandlung vor sich geht, ergiebt sich von selbst aus dem Verhalten einer Auflösung von Cyankalium zum Eisen, zu Eisenoxyden und zu Schwefeleisen, dieses Verhalten ist an und für sich von grofsem Interesse und eine Entwickelung desselben hier ganz an ihrem Platze.

Wenn man reines metallisches Eisen mit einer mäfsig starken Auflösung von Cyankalium in einer Retorte übergiefst und gelinde erwärmt, so sieht man das Eisen sich auflösen mit allen Erscheinungen, die seine Auflösung in Säuren begleiten; es löst sich nämlich auf unter Entwickelung von reinem Wasserstoffgas, die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird stark alkalisch und giebt beim Erkalten eine reichliche Krystallisation von Blutlaugensalz, die Mutterlauge enthält ätzendes Kali. Bei dieser Bildung von Blutlaugensalz wird also Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an Kalium tritt, das mit dem Kalium verbundene Cyan vereinigt sich mit Eisen. Drei Atome Cyankalium lösen 1 At. Eisen auf, es entsteht ein Atom Blutlaugensalz, 1 At. Kali und 2 At. freies Wasserstoffgas.

$$3(Cy_2 K) + H_2O + Fe = 3\,Cy_2, Fe, 2K + KO + H_2$$

Uebergiefst man metallisches Eisen mit einer Auflösung von Cyankalium und setzt diese Mischung bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so zieht die Flüssigkeit mit aufserordentlicher Schnelligkeit Sauerstoff aus der Luft an, der an Kalium tritt, dessen Cyan sich mit Eisen vereinigt, was von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Auflösung des Eisens geschah bei dem ersten Versuche unter Mitwirkung des Sauer-

Digitized by Google

stoffs des Wassers, bei dem andern unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Atmosphäre.

Wird eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Cyankalium zusammengebracht, so entsteht ein rothgelber Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von Cyankalium vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auflöst, welche Blutlaugensalz und schwefelsaures Kali enthält. Theilt man die Auflösung des Cyankaliums, die man mit etwas Aetzkali versetzt hat, in drei Theile, fällt den einen Theil vollständig mit schwefelsaurem Eisenoxydul, gießt nachher die zwei anderen Theile Cyankalium hinzu, so löst sich der Niederschlag zu einer völlig klaren Flüssigkeit wieder auf.

$$3\,Cy_2,\ 3\,K + SO_3,\ FeO = 3\,Cy_2,\ Fe,\ 2\,K + SO_3,\ KO.$$

Bei dieser Zersetzung tauschen Eisenoxydul und Cyankalium ihre Bestandtheile, ein Drittel des Kaliums tritt an die Stelle des Eisens in dem Eisenvitriol, das Eisen nimmt seinen Platz ein.

Am raschesten und schnellsten löst sich Schwefeleisen (FeS) in Cyankalium auf, ein Atom Schwefeleisen wird von drei Atomen Cyankalium vollständig aufgenommen, die Flüssigkeit enthält Blutlaugensalz und Schwefelkalium.

$$3\,Cy_2,\ 3\,K + S\,Fe = 3\,Cy_2\ Fe,\ 2\,K + S\,K.$$

Alle diese Vorgänge erleiden nicht die geringste Aenderung, wenn das Cyankalium gemischt ist mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali. Wenn eine dieser Substanzen dem Cyankalium zugesetzt wird, so löst es nach wie vor metallisches Eisen, Eisenoxydul und Schwefeleisen auf und es verwandelt sich in Blutlaugensalz. Wenden wir dieses Verhalten auf die Fabrikation des Blutlaugensalzes an, so ist es klar, dass wir in der zusammengeschmolzenen Masse, von Thierstoffen mit Potasche, alle Bedingungen zur Verwandlung, wenn auch nicht von allen, doch von einem gewissen Theile des Cyankaliums in Blutlaugensalz vereinigt vorfinden. Die angewandte Pottasche enthält 12 bis 16 Proc. schwefelsaures Kali, was durch die Einwirkung der Kohle in der Rothglühhitze in Kaliumoxyd und Doppelt-Schwefelkalium zerfällt.

$$2\,SO_3,\ 2KO + 4\,C = 2\,S + K,\ KO + 3\,CO_2,\ CO.$$

Das Doppelt-Schwefelkalium in Berührung mit dem zugesetzten metallischen Eisen, oder mit den Wänden des Schmelzgefäßes, löst 1 At. metallisches Eisen auf und bildet damit eine leicht schmelzbare Verbindung, die sich in der ganzen schmelzenden Masse vertheilt. Es ist wohl bekannt, dass die eisernen Schmelzgefäße außerordentlich leiden, in 10 bis 12 Operationen werden ihre zolldicken Wände durchlöchert; diese Durchlöcherung rührt, wie eben erwähnt, von der Einwirkung des gebildeten Schwefelkaliums her; hat man metallisches Eisen der Masse zugesetzt, so verwandelt sich dieses ebenfalls in Schwefeleisen.

Es ist nun klar, dass, wenn die geschmolzene Masse Schwefeleisen in hinreichender Menge enthält, um alles Cyankalium in Blutlaugensalz zu verwandeln, so wird, beim Uebergießen mit Wasser und Erwärmen, das Schwefeleisen sich lösen, das Cyankalium wird in Blutlaugensalz übergehen, was man durch Abdampfen und Krystallisation, ohne den geringsten Verlust zu erleiden, erhält. Dieses Salz wird durch Aetzkali und kohlensaures Kali in der Siedhitze nicht verändert, eben so wenig durch Schwefelkalium; letzteres bleibt vollständig in der Mutterlauge.

Dieser Hauptbedingung nun, alles Cyankalium aus der Schmelze als Blutlaugensalz zu erhalten, wird in der Fabrikation nie Genüge ge-

Digitized by Google

leistet, man erhält 8 — 10, im Maximo 15 Proc. an Blutlaugensalz, während man 30 bis 35 Proc. erhalten müsste.

Fragen wir nun, was mit dem Cyankalium in der Blutlauge geschieht, wenn wir ihm diejenige Quantität Eisen nicht geben, die es bedarf, um in Blutlaugensalz überzugehen, so ist es klar, dass es sich beim Verdampfen der Lauge durch die Einwirkung des freien Kalis zerlegen muss. Man weifs, dass Cyankalium, mit Aetzkali erwärmt, sich gerade so zerlegt, wie die Blausäure, wenn sie mit einer starken Säure im Uebermafse erwärmt wird; indem die Bestandtheile des Wassers hinzutreten, spaltet sich das Cyan, sein Stickstoff bildet Ammoniak, sein Kohlenstoff Ameisensäure.

$$C_2N_2, K + 4H_2O = C_2H_2O_3 + KO + N_2H_6.$$

Das nicht in Blutlaugensalz verwandelte Cyankalium in der Blutlauge, wird durch das frei vorhandene Kali zerlegt werden in Ammoniak, was sich durch seinen Geruch zu erkennen giebt, und in ameisensaures Kali, was in die Mutterlauge übergeht. Wir können nun dieses frei vorhandene Cyankalium auf mannigfältige Weise in Blutlaugensalz überführen, das heifst, seine Umsetzung verhindern, wenn wir vor dem Verdampfen das fehlende Eisen zusetzen.

Wir können dies bewirken, wenn wir sie mit metallischem Eisen oder mit Schwefeleisen erhitzen, wir werden in diesem Falle in der Mutterlauge Aetzkali oder Schwefelkalium haben, die ohne zersetzenden Einfluss auf das Blutlaugensalz sind. Am besten ist es immer, die Blutlauge zum Sieden zu erhitzen und eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zuzusetzen, bis ein bemerkbarer schwarzer Niederschlag entsteht, der beim Sieden nicht mehr verschwindet; es entsteht in diesem Falle, auf Kosten des vorhandenen Schwefelkaliums, Schwefeleisen, was sich in dem Cyankalium löst, die Mutterlauge enthält, nachdem alles Blutlaugensalz auskrystallirt ist, schwefelsaures Kali und Schwefelkalium.

Auf die so eben erwähnte Art lässt sich also alles vorhandene Cyankalium ohne den geringsten Verlust als Blutlaugensalz gewinnen, allein in der Schmelzung selbst erleidet man, bei Mangel an Eisen, einen beträchtlichen Verlust an Cyankalium, dem durch alle diese Verfahrungsweisen nicht vorgebeugt wird. Dieser Verlust wird durch die Bildung von Schwefelcyankalium herbeigeführt.

Durch die Einwirkung von Kohle auf schwefelsaures Kali in der Rothglühhitze entsteht, wie oben erwähnt, Doppelt-Schwefelkalium, und diese Verbindung kann mit Cyankalium nicht zusammengeschmolzen werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden; dieses Doppelt-Schwefelkalium giebt Schwefel an das Cyankalium ab, was in Schwefelcyankalium hierdurch abgeführt wird. Wenn aber die Mischung hinreichend Eisen enthält, um den Schwefel gänzlich in Beschlag zu nehmen, der sich mit dem Cyankalium zu Schwefelcyankalium vereinigen würde, so wird seine Bildung verhindert. Das Schwefelcyankalium selbst verwandelt sich durch Eisen in hohen Temperaturen in Schwefeleisen und in Cyankalium, und in dem gesteigerten Zusatz von Eisen zu der schmelzenden Masse hat man nicht nur ein ganz einfaches Mittel, um die Bildung von Schwefelcyankalium zu verhüten, sondern man erfüllt damit noch überdies die Hauptbedingung zur Entstehung des Blutlaugensalzes, indem, beim Uebergiefsen und Behandeln der Schmelze mit Wasser, Schwefeleisen in mehr als hinreichender Menge sich darbietet. Je nach dem Gehalt der Potasche an schwefelsaurem Kali, hat man 12 bis 20 Procent

Digitized by Google

metallisches Eisen der Schmelze zuzusetzen, um die Bildung des Schwefelcyankaliums zu verhüten. Lässt sich die Gegenwart von diesem Salze in der Mutterlauge nachweisen, so muss der Zusatz von Eisen vermehrt werden.

In dem Vorhergehenden hat man alle Bedingungen zur vortheilhaftesten Fabrikation des Blutlaugensalzes, nur eine davon soll noch erwähnt werden, obwohl sie nur in seltenen Fällen erfüllt werden kann. Dies ist nämlich der gänzliche Abschluss der Luft beim Schmelzen.

Cyankalium kann nämlich an der Luft nicht im Flusse erhalten werden, ohne augenblicklich Sauerstoff anzuziehen und in cyansaures Kali überzugehen; diese Sauerstoffabsorption wird beschleunigt, wenn seine Oberfläche in einem Gemenge mit fremden Substanzen sich vergrößert findet. In England geschieht die Schmelzung in verschlossenen, in Deutschland und Frankreich in offenen Gefäßen, an manchen Orten in Flammöfen, in den letzteren wird, wie sich von selbst versteht, die größte Menge cyansaures Kali gebildet.

Es entsteht ferner cyansaures Kali durch Einwirkung des gebildeten Cyankaliums auf das frei vorhandene schwefelsaure Kali in der Pottasche. Die Schwefelsäure wird theilweise reducirt und eine gewisse Menge Schwefelkalium gebildet.

Das cyansaure Kali zersetzt sich beim Erwärmen seiner Auflösung in kohlensaures Kali und entweichendes Ammoniak. Das beim Verdampfen frei werdende Ammoniak rührt demnach von zwei Ursachen her, entweder von der Zersetzung des Cyankaliums in ameisensaures Kali und Ammoniak, oder von der Zersetzung des cyansauren Kalis in Kohlensäure und Ammoniak; die Zersetzung des ersteren ist durch Hinzufügung von Eisen, die des andern durch Abhaltung von Luft zu vermeiden.

Das rationellste und vortheilhafteste Verfahren zur Darstellung des Blutlaugensalzes würde in der Anwendung einer reinen, von allem schwefelsauren Kali freien, Potasche liegen, die man sich leicht durch Auskrystallisiren aus der gewöhnlichen Potasche verschaffen kann. Nach der Schmelzung würde man die Masse in kaltem Wasser lösen, und mit Schwefeleisen digeriren, so lange sich davon noch auflöst. Nachdem aus der Blutlauge das Blutlaugensalz auskrystallisirt ist, wäre die Mutterlauge abzudampfen und durch Glühen mit Kohle und Kalk, ähnlich wie bei der Sodafabrikation, das darin enthaltene Schwefelkalium in kohlensaures Kali überzuführen. *J. L.*

Blutroth s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutserum s. Blut der warmblütigen Thiere.

Blutstein s. Rotheisenstein.

Blutwasser s. Blut der warmblütigen Thiere.

Bohnerz (Linsenerz. — *Fer-oxydé globuliforme. — Pisiform Clay Iron-Stone; Pea Iron Ore*). Ein Mineral, welches in kleinen, mehr oder weniger kugelförmigen, der Gestalt der Bohnen ähnlichen Körnern vorkommt, die eine gelblich-, röthlich- bis dunkelbraune Farbe haben und als ein Kieselsäure und Alaunerde enthaltendes Eisenoxydhydrat ($Fe_2O_3.H_2O$) zu betrachten ist. Eine von Klaproth untersuchte Varietät enthielt 53 Eisenoxyd, 1 Manganoxyd, 23 Kieselsäure, 6,5 Alaunerde und 14,5 Wasser, während Vauquelin eine andere aus 48 Eisenoxyd, 15 Kieselsäure, 31 Alaunerde und 6 Wasser zusammen-

Digitized by Google

gesetzt fand. — Das Bohnerz findet sich in, zuweilen sehr mächtigen, Lagern im jüngeren Flötzgebirge, namentlich in der Jura- und Liasformation, und wird zum Eisenausschmelzen benutzt. Manche Bohnerze enthalten ein basisches arsensaures Eisenoxyd in geringer Menge, und müssen deshalb vor dem Verschmelzen scharf geröstet werden. *R.*

Bol (Bolus; Lemnische Erde. — *Bole*). Ein derbes, den Thonarten angehöriges Mineral von erdig-muscheligem Bruche und von braunrother, seltener isabellgelber und ölgrüner Farbe. Im Wasser zerfällt es unter Knistern nach und nach zu einem feinen, ziemlich bildsamen Teige. Seiner Zusammensetzung nach ist es entweder ein blofses Hydrosilikat von Thonerde, z. B. Bol von Stolpen, $= (At_2 N_3 + 2 SiO_3) + 6 H_2O$, oder, wie im Bol vom Säsebühl, diese Verbindung gemengt mit etwas $2 Fe_2 O_3 + 3 H_2O$. Andere Abänderungen scheinen $(2 Al_2 O_3, Fe_2 O_3) + 3 Si O_3 + 9 H_2 O$ zu seyn (Bol von Ettinghausen, Cap Pradelles). Es scheint ein Verwitterungsproduct basaltischer Gesteine zu seyn, indem es sich vorzugsweise im basaltischen Gebirge findet, seltener lagerweise im Flötzgebirge. — Früher wurde der Bol zu kleinen Kuchen geformt, denen ein Siegel aufgedrückt wurde, in welcher Form es dann, als sogenannte Siegelerde (*terra sigillata*), dem Arzneischatz zugeführt wurde. Ein Bol von kastanienbrauner Farbe von Sienna in Italien kommt, als Farbematerial, unter dem Namen *Terra de Sienna* im Handel vor. Aufserdem benutzt man den Bol noch zur Fertigung von Pfeifenköpfen, zum Grundiren beim Vergolden von Holzwaaren, als unschädliches Farbematerial der Conditorwaaren u. s. w. *R.*

Bologneserspath (Bologneserstein. — *Baryte sulfatée radiée.* — *Bolognian Stone*) nennen die Mineralogen eine strahlig-blätterige Varietät des Schwerspaths (schwefelsauren Baryts), die sich in einem Thonlager des Monte Paterno bei Bologna findet. *R.*

Bolus s. Bol.

Bor, Boron, Boracium, Bora, Bore — Radical der Boraxsäure, aus welcher es mittelst Kalium von Gay-Lussac und Thénard zuerst (1808) und fast gleichzeitig auch von Davy auf galvanischem Wege abgeschieden wurde.

Atomgewicht = 136,204. Symb. B.

Das Bor findet sich in der Natur nur mit Sauerstoff verbunden, als Boraxsäure, welche entweder im freien oder an Basen gebundenen Zustande vorkommt (s. Boraxsäure).

Gay-Lussac und Thénard erhitzten, zur Darstellung des Bors, geschmolzene und zu Pulver zerriebene Boraxsäure, mit dem gleichen Gewicht von zerschnittenem Kalium gemengt, in einer Röhre zum Glühen; die erhaltene graubraune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Dieses Verfahren liefert, im Verhältnisse zu dem Aufwande von Kalium, nur wenig Bor; die Boraxsäure kann ferner nicht leicht ganz wasserfrei mit dem Kalium gemengt werden, weshalb meistens eine heftige Feuererscheinung und Umherschleudern des Products eintritt. Vortheilhafter gewinnt man, nach Berzelius Angabe, das Bor durch Zerlegen des Fluorborkaliums mittelst Kalium. Fluorwasserstoffsäure wird im flüssigen Zustande mit Boraxsäure in der Kälte gesättigt und von der erhaltenen Flüssigkeit einer Auflösung von Fluorkalium so lange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das niedergefal-

Digitized by Google

lene, schwerlösliche Fluorborkalium wird, nach dem Auswaschen, in einer der Rothglühhitze nahen Temperatur getrocknet und gepulvert. Man bringt es alsdann mit seinem gleichen Gewicht Kalium in eine, an einem Ende verschlossene eiserne Röhre, erhitzt diese zuerst nur bis zum Schmelzen des Kaliums, rührt mit einem Stahldrahte die Masse gut durcheinander, und steigert die Temperatur bis zum Glühen, wo ohne alle Verpuffung die Zersetzung vor sich geht. Die Röhre enthält Fluorkalium und Bor, das durch Auskochen mit salmiakhaltigem Wasser von dem Fluorkalium befreit wird. Der Salmiak wird zuletzt durch Waschen mit Alkohol entfernt. Hat man zu wenig Kalium genommen, so bleibt ein Theil Fluorborkalium unzersetzt, was, seiner Schwerlöslichkeit wegen, nur schwierig mit Wasser auszuwaschen ist.

Das auf diese Art gewonnene Bor bildet ein dunkelgrünlich braunes, undurchsichtiges, geruch- und geschmackloses, an den Fingern stark abfärbendes Pulver. Im nicht geglühten Zustande ist es in reinem Wasser mit grünlichgelber Farbe löslich, nicht aber in salzhaltigem, woher es kommt, dass beim Auswaschen des nach einer der obigen Methoden dargestellten Bors das Wasser, nach Entfernung des boraxsauren Kalis oder des Fluorkaliums, mit dunkelgelber Farbe durchs Filter läuft. Aus dieser Auflösung wird das Bor durch Säuren und Salze gefällt; verdampft man sie, so bleibt ein durchscheinender gelblich grüner Ueberzug, der bei stärkerem Erhitzen bei Luftabschluss seine Auflöslichkeit in Wasser verliert. — Das Bor ist Nichtleiter der Elektricität.

An der Luft oder im Sauerstoffgas erleidet das Bor bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung; erhitzt man es aber auf ohngefähr 300°, so verbrennt es unter Funkensprühen an der Luft mit röthlichem, im Sauerstoffgas mit glänzendem Lichte; in letzterem Falle bemerkt man auch eine schwache grünliche Flamme. Es entsteht hierbei immer Boraxsäure, die einzige Oxydationsstufe des Bors, welche, indem sie schmilzt, einen Theil des Bors so umhüllt, dass er vor dem weitern Verbrennen geschützt ist.

Im luftleeren Raume oder in Gasarten, welche damit keine Verbindung eingehen oder nicht davon zersetzt werden, lässt sich das Bor bis zum Weifsglühen erhitzen, ohne eine andere Veränderung zu erleiden, als dass es zusammensintert, dunkler und so dicht wird, dass es alsdann in concentrirter Schwefelsäure zu Boden sinkt.

Mit Salpeter bis zum Glühen erhitzt, verpufft das Bor sehr heftig, beim Schmelzen mit feuerbeständigen kohlensauren Alkalien oxydirt es sich auf Kosten des Sauerstoffs der Kohlensäure, unter Abscheidung von Kohle. Schmilzt man es mit Kalihydrat zusammen, so entwickelt sich, unter Aufbrausen, Wasserstoffgas; der Rückstand ist boraxsaures Kali (Berzelius). Das Bor wird ferner durch den Sauerstoff mehrer schweren Metalloxyde oxydirt, wenn es mit diesen erhitzt wird; ist das Metalloxyd im Ueberschuss vorhanden, so verbindet sich die gebildete Boraxsäure damit.

Das Bor lässt sich mit Wasser, mehren Säuren und wässrigen Alkalien im Sieden erhalten, ohne dass diese eine Zersetzung erleiden; Salpetersäure, Königswasser und concentrirte Schwefelsäure oxydiren es jedoch leicht zu Boraxsäure.

Das Bor geht, aufser mit dem Sauerstoff, noch Verbindungen ein mit dem Chlor, Fluor und Schwefel; Verbindungen mit Kohlenstoff, Phosphor, Jod und Brom sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Digitized by Google

Nach Davy enthält das Wasserstoffgas, das sich beim Uebergiefsen von mit überschüssigem Kalium reducirtem Bor mit Wasser entwickelt, eine Spur Bor, und L. Gmelin beobachtete, dass aus Boroneisen (durch Weifsglühen von Eisenfeile mit $^1/_{10}$ verglaster Boraxsäure erhalten) mittelst Salzsäure ein Gas entwickelt wird, welches, über Wasser mit Chlor gemengt, einen weifsen Nebel bildet und an der Luft mit gelber Flamme verbrennt. Die Existenz eines Boronwasserstoffs ist indessen nicht erwiesen. *J. L.*

Boracit (oktaëdrischer Boracit). Ein zum regulären System gehörendes Mineral, welches sich am häufigsten als Rhombendodekaëder findet, mit Flächen des Würfels und Tetraëders, sodann als Oktaëder mit den Flächen des Würfels und Dodekaëders, endlich als Würfel, mit den Flächen des Oktaëders und des Dodekaëders. Er ist weifs, ins Graue, Gelbe, Braune und Grüne geneigt, durchsichtig — durchscheinend und hat starken Glasglanz. Er ist spröde und hat einen uneben muschlichen Bruch und einen weifsen Strich. Auf Kohle erhitzt schmilzt der Boracit und krystallisirt beim Abkühlen in Nadeln, aus welchen die Oberfläche der Kugel zusammengesetzt ist. Er giebt mit Borax und mit Phosphorsalz ein klares Glas, wovon das letztere unklar geflattert werden kann; liefert mit der geeigneten Menge Soda ein klares Glas, welches beim Abkühlen in grofsen Facetten krystallisirt. Mit dem Flusse von 1 Theil Flussspath und $4^1/_2$ Theil saurem, schwefelsaurem Kali geschmolzen, färbt er die Flamme schön grün. Nach der Analyse von Arfvedson enthält der Boracit 30,3 Talkerde und 89,7 Boraxsäure, was die Formel $4BO_3, 3MgO$ giebt. Er findet sich nur in Krystallen, eingewachsen im Gypse des Kalkberges und des Schildsteines bei Lüneburg und des Segebergs im Holsteinischen. An der Luft verwittert er und zerfällt mit der Zeit gänzlich. *S.*

Borax s. boraxsaures Natron, saures.

Boraxglas s. ebendaselbst.

Borax, roher, s. Tinkal.

Boraxsäure (Borsäure; Boronsäure; Sedativsalz; *Acidum boricum s. boracicum; Sal sedativum Hombergi; Sal narcoticum vitrioli*).

Formel: BO_3.

Zusammensetzung:

1 At. Boron	135,98	31,22
3 At. Sauerstoff	300,00	68,78
1 At. Boraxsäure =	435,98	100,00

der krystallisirten Säure:

1 At. Boraxsäure	435,98	56,38
3 At. Wasser	337,44	43,62
1 At. krystallisirte Boraxsäure =	773,42	100,00

Die Boraxsäure ist 1702 von Homberg entdeckt worden.

Die Boraxsäure entsteht aus dem Boron, wenn dasselbe an der Luft oder im Sauerstoffgase verbrannt, oder durch Salpetersäure, Königswasser, oder durch Erhitzung mit Metalloxyden, kohlensaurem Alkali, Kalihydrat oxydirt wird. Gebildet findet sie sich frei, entweder als Sassolin in der Umgebung einiger heifsen Quellen Italiens auswitternd, oder

Digitized by Google

in dem Wasser der von jenen gebildeten kleinen Sümpfe aufgelöst, oder aus den Dämpfen derselben sich niederschlagend, und kommt dorther als rohe Boraxsäure in den Handel. Sie kommt aufserdem an Natron gebunden im Tincal (roher Borax), an Magnesia gebunden im Boracit, ferner im Datolith, Schörl u. m. a., sowie in sehr kleiner Menge in den Turmalinen und in dem Axinit vor.

Gewinnung. Nach dem Verfahren des Entdeckers erhitzte man ein Gemeng von Borax mit calcinirtem Eisenvitriol in einem verschlossenen Gefäfse. In Folge der doppelten Zersetzung rissen die aus dem Borax freigewordenen Wasserdämpfe Borsäure mit empor, die sich an den kälteren Theilen des Apparats in perlmutterglänzenden Krystallen anlegte. Bald nachher zeigte der jüngere Lémery die Zersetzbarkeit des Boraxes und die Abscheidung seiner Säure durch die stärkeren Säuren. Nach dieser noch jetzt üblichen Methode wird ein Theil borsaures Natron in vier Theilen kochenden Wassers gelöst und der filtrirten Lösung so viel concentrirte Schwefelsäure zugesetzt, dass ihr Gewicht ein Drittheil des angewendeten Salzes ausmacht. Man kann auch anstatt der Schwefelsäure so lange Salzsäure hinzufügen, bis Lackmuspapier in der Flüssigkeit stark geröthet wird. In beiden Fällen findet man nach dem Erkalten die Boraxsäure zum gröfsten Theile herauskrystallisirt und erhält davon noch etwas, beim gelinden Abdampfen der Lauge, oder durch Verdampfen derselben zur Trockne und Ausziehung der Boraxsäure durch Alkohol. Die sämmtliche erhaltene Säure wird mit kaltem Wasser abgespült, nochmals aus der geringsten Menge kochenden Wassers krystallisirt, hierauf abgewaschen und getrocknet. Die geringe Menge der ihr selbst dann noch anhängenden, wahrscheinlich chemisch gebundenen Schwefelsäure kann nur durch starkes Glühen der Säure im Platintiegel und nachheriges Umkrystallisiren, oder durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol vollkommen entfernt werden.

Die bisher entwickelte Methode ist, seit man gelernt hat, die in der Natur in Menge vorkommende Borsäure auf eine wohlfeile Weise dem Handel zugänglich zu machen, so sehr in den Hintergrund getreten, dass man jetzt umgekehrt, wie z. B. in Marseille, den Borax durch Sättigung mit kohlensaurem Natron verfertigt. Schon im Jahre 1776 wurde die Gegenwart der Borsäure in dem Dampf der heifsen Quellen des Herzogthums Toscana von Höfer und Mascagni dargethan. Es muss theils der Indolenz der Bewohner jener Gegend, welche diese, für die dortige Industrie so wichtige Entdeckung lange unbeachtet liefsen, theils dem Mangel an Speculationsgeist der ersten Unternehmer, die sich aus Unklugheit den Markt selbst mit ihrem Product bis zu ihrem Ruin überfüllten, zugeschrieben werden, dass diese reiche Erwerbsquelle erst im Anfange dieses Jahrhunderts durch Ciachit's und nach dessen Tode 1817 durch Larderello's (des Eigenthümers jener Quellen) Verbesserungen in ihrem eigentlichen Umfange eröffnet wurde. In gleichem Schritt stieg die Ausbeute. Noch im Jahre 1818 stand derselbe District am Berge Cerboli, der jetzt mehrere 100000 Fr. einbringt, jedem gegen eine jährliche Rente von 160 Fr. zu Gebote.

Schon aus der Entfernung verkündigen die aufsteigenden Dampfsäulen die vulkanische Nähe jener Lagunen, welche in einem Umfange von etwa 12 Stunden zerstreut liegen. Der aus Kreide und Sand bestehende Boden ist abhängig, geneigt und hie und da von kleinen Wasserbecken durchbrochen, durch welche hindurch sich aus den unterirdischen Canä-

Digitized by Google

len Ströme von Dampf und Gasen gewaltsam Bahn brechen, als weiſse Nebel hoch aufsteigen und die Luft mit Schwefelwasserstoffgeruch verpesten. Die geräuschvolle Thätigkeit der Naturkräfte, das Aufsteigen des Qualms, das Sprudeln des siedenden Wassers unter Erzittern des Bodens, im Contrast mit der Oede des Gebirges, erfüllen den Beschauer mit unheimlichem Erstaunen. — Dicht am Fuſse des Abhangs sind die Gebäude zum Betrieb errichtet; man zählt nunmehr neun in geringer Entfernung von einander liegende Fabriken, nämlich Larderello, Monte Cerboli, San-Frederigo, Castel-Nuovo, Sasso, Monte Rotundo, Lustignano, Serrazano und Lago, welche sich im Allgemeinen gleicher Methode und Einrichtung bedienen. Der aus den Erdöffnungen hervordringende Dampfstrom besteht, nach Payen, aus einem Gasgemenge, welches derselbe aus:

Kohlensäure	57,30
Stickstoff	34,81
Sauerstoff	6,57
Schwefelwasserstoff	1,32

in 100 Th. zusammengesetzt fand, mit Wasserdampf und aus festen, durch mechanische Gewalt mit fortgeführten Theilen, in welchen er Thon, Gyps, Eisentheile und geringe Mengen Borsäure unterschied. Aufserdem enthält der verdichtete Dampf Ammoniak und Salzsäure. Unterwegs und beim Entweichen setzt der Strom in allen Ritzen und feinen Oeffnungen Schwefel ab. Dumas hat diese Erscheinungen in ihrer Gesammtheit durch die Annahme von in beträchtlicher Tiefe sich befindenden Schichten oder Massen Schwefelbor zu erklären versucht, mit welchen auf irgend einem Weg Seewasser in Berührung kommt. Nach dieser Voraussetzung würde unter starker Erhitzung Schwefelwasserstoff und Borsäure, sowie durch Zersetzung der Chlorverbindungen und organischen Materien Salzsäure und Ammoniak entstehen. Beim Durchstreichen des Dampfstroms durch kalkhaltige Ablagerungen würde ferner ein Theil der mitgeführten Borsäure Kohlensäure entwickeln und der Rest damit durch die Lagunen ausströmen. Die Temperatur des Dampfs variirt von 97 auf 100° C., oder enthält mit anderen Worten eine Wärmemenge, welche hinreicht, um, wenn er zu Wasser von 100° condensirt wird, 5,5 mal soviel Wasser von 0° — 100° zu erwärmen. Larderello gebührt das Verdienst, die kostbare Heizung der verschiedenen Pfannen mit Holz, welche früher ein Haupthinderniss des Emporkommens war, durch Anwendung dieses Dampfs umgangen zu haben. — Die Einrichtung der Fabriken ist folgende.

Man umgiebt zuvörderst die Lagunen, oder vielmehr die Dampfschlote dergestalt mit einem ringförmigen, ins Grobe ausgeführten Mauerwerk, dass dadurch ein Bassin gebildet wird, in dessen Mittelpunkt ein oder mehrere Dampfströme ausmünden. Die Operation durchläuft allmählig ein System solcher Becken, welche terrassenförmig über einander liegen und durch Zwischencanäle communiciren müssen; das obere wird aus einem benachbarten Bach oder Quell mit Wasser gespeist und sein Inhalt 24 Stunden dem Dampfstrom preisgegeben. Während dieser Zeit wird das Wasser sieden und durch den verdichteten Dampf bereits borsäurehaltig. Man öffnet nun die Communicationsröhre nach dem zweiten Bassin; die Flüssigkeit des ersten läuft dahin ab, um neue Borsäure aufzunehmen, und wird in jenem durch frisches Wasser ersetzt. In dieser Art durchläuft die Flüssigkeit allmählig alle Behälter vom oberen *bis*

Digitized by Google

zum untersten, immer Borsäure aufnehmend, indem jeder leergewordene durch den Inhalt des nächst höhergelegenen sogleich wieder erfüllt wird. Diese successive Sättigung des Wassers ist zuerst von Ciachi eingeführt und dadurch ein ununterbrochener Gang der nächstfolgenden Operation, des Abdampfens, möglich gemacht worden.

Die Auflösung, nachdem sie ihren Weg durch 4 oder 5 Bassins zurückgelegt hat, gelangt von da in ein Reservoir von 24 Fufs ins Geviert und 4 Fufs Tiefe, um sich durch Ruhe vom Schlamm zu klären.

Erscheint die Flüssigkeit hell, so wird sie in die Abdampfpfannen gezapft. Es sind dieselben von Blei, 11,6 Fufs im Geviert bei 1,4 Fufs Tiefe und in der Art in einem gewissen Abstand über der Soole eines concaven Mauerwerks in einem Holzgerüste gleichsam aufgehängt, dass ein hinreichender Zwischenraum bleibt, um einen natürlichen Dampfstrom zur Heizung des Pfannensystems durchzuleiten. Dieses besteht aus 14 zu je 7 in zwei Reihen terrassenförmig neben einander liegender Pfannen. Die Auflösung wird mit 1° bis 1,5° Beaumé anfangs nur von den oberen 8 Pfannen aufgenommen, woraus sie, nach 24 Stunden auf die Hälfte eingeengt, in die 4 folgenden gezapft und unverzüglich durch frische Lösung in den ersten ersetzt wird. Nach 24 Stunden, wiederum auf das halbe Volumen verdampft, dunstet sie endlich in den 2 übrigen Pfannen ab. Im letzteren setzt man früher erhaltene Mutterlauge zu; das Gemisch hat nunmehr bei 78° bis 85° C.; 10° bis 11° B. und ist zum Krystallisiren fertig. Es geschieht dies in hölzernen mit Blei gefütterten Kufen. Nach beendigtem Anschiefsen zapft man die Mutterlauge in die letzten Pfannen zum Abdampfen, fasst die Krystalle in Körbe, worin sie abtropfen, um endlich in Trockenhäusern, durch natürlichen Dampf getrocknet und zur Versendung fertig zu werden. Der Boden solcher Räume ist ein doppelter, und der Zwischenraum, der dadurch frei bleibt, zur Aufnahme von Dampf zum Heizen bestimmt; auf dem obern werden die feuchten Krystalle in Schichten von 1,5 Zoll ausgebreitet. Man erhält täglich auf diese Weise aus den 14 Pfannen als Product einer 72stündigen Evaporation 180 Pfd. käufliche Säure, deren von anhängender Mutterlauge herrührende Unreinheit, wie man beobachtet hat, immer zunimmt. Früher betrugen die fremden Bestandtheile 8 bis 10, neuerdings aber 18 bis 25 Proc. Während des Abdampfens setzen sich nicht unbeträchtliche Quantitäten Gyps ab, von welchen man die Pfannen durch Auskrucken befreit.

Nach Wittstein enthält die käufliche Borsäure in 100 Theilen:

Schwefelsaures Manganoxydul	Spur
Schwefelsaures Eisenoxyd	0,365
Schwefelsaure Thonerde	0,320
Schwefelsaure Kalkerde	1,018
Schwefelsaure Magnesia	2,632
Schwefelsaures Ammoniak	8,508
Schwefelsaures Natron	0,917
Schwefelsaures Kali	0,369
Chlorammonium	0,298
Kieselsäure	1,200
Schwefelsäure (an Borsäure gebunden)	1,322
Krystallisirte Borsäure	76,494
Wasser	6,557
	100,000

Digitized by Google

Alle 9 Anstalten zusammengenommen produciren eine, täglich nach der Witterung wechselnde, im Durchschnitt aber im Jahr 15000 Ctr. betragende Quantität Borsäure, welcher eine Wassermenge von 1 Million 600000 Ctr. entspricht, die daselbst mittelst der mit den Dämpfen dem Boden entsteigenden Wärme factisch verdampft wird. — Wenn nach der gewöhnlichen Annahme 2,7 Pfd. Wasser 1 Pfd. Holz zur Verdampfung erfordern, so entspricht diese Quantität Wasser einem jährlichen Aufwand von beiläufig 340000 Ctr. = 12000 Klaftern (zu 2½ Fuſs langen Scheiten) Holz, oder mit anderen Worten, die Wärmequantität der benutzten Dämpfe kommt derjenigen gleich, welche man ohne diesen Vortheil mittelst 12000 Klaftern hätte erzeugen müssen.

Eigenschaften: Die Boraxsäure krystallisirt aus Wasser in weifsen, durchscheinenden, perlmutterglänzenden, etwas zähen, fettig anzufühlenden sechsseitigen Blättchen. Sie ist geruchlos, von kaum säuerlichem, mehr bitterlich kühlendem Geschmack, und röthet schwach das Lackmuspapier. Sie enthält 43,6 Procente, oder 3 At. Wasser, wovon die Hälfte, nämlich das Krystallwasser bei 100° ausgetrieben wird. Es hinterbleibt alsdann das Hydrat der Säure, welches auf 2 At. Boraxsäure 3 At. Wasser (28 pCt.) enthält, die sie erst in der Glühhitze verliert, indem dabei ein Theil der Boraxsäure mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Beim starken Glühen fliefst die Säure zu einer farblosen, durchsichtigen, nach dem Erkalten harten und spröde glasartigen Masse, welche vollkommen feuerbeständig ist. Bei dem Erstarren bekommt die geschmolzene Säure viele Sprünge, deren jedesmalige Entstehung, nach Dumas, im Dunkeln beobachtet, von einem schwachen, momentanen Lichtschein begleitet ist.

Das specif. Gewicht der geschmolzenen Säure ist 1,83, das der krystallisirten 1,480. Die letztere löst sich, nach Brandes und Firnhaber, bei 18° in 25,66 Wasser, bei 25° in 14,88, bei 38° in 12,66, bei 50° in 10,66, bei 62° in 6,12, bei 75° in 4,73, bei 87° in 3,55 und bei 100° in 2,97 Theilen. Beim Erhitzen jeder wässerigen Auflösung, die freie Boraxsäure enthält, verdampft mit dem Wasser stets ein Theil der Säure. In Alkohol ist die Boraxsäure ebenfalls ziemlich leicht löslich und diese Lösung (auch der reinsten Säure) ertheilt dem Kurkumapapier eine braune Farbe, welche jedoch von der durch Alkalien entstehenden verschieden ist. Die alkoholische Lösung der Boraxsäure brennt mit schöner, grüner Flamme. Beim Erhitzen der Auflösung verflüchtigt sich ebenfalls mit dem Alkohol ein Theil der Säure. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Boraxsäure leicht unverändert und wird davon durch Wasser zum Theil wieder abgeschieden. Die Boraxsäure wird für sich nur selten in der Medicin angewendet.

Boraxsäure, Bestimmung derselben.

Die qualitative Bestimmung der Boraxsäure geschieht am sichersten, indem man einen Theil des zu untersuchenden Salzes oder Minerals in gepulvertem Zustande mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet, und hierauf mit Alkohol übergiefst. Enthält die Probe Boraxsäure, so brennt der angezündete Alkohol mit grüner Flamme, die am deutlichsten beim Umrühren des Gemenges bemerkt werden kann. Diese Färbung ist nicht leicht mit der mehr blaugrünlichen zu verwechseln, welche der Chlorwasserstoffäther beim Verbrennen zeigt, und der mitunter entstehen kann, wenn Chlormetalle mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen

Digitized by Google

werden. Vor dem Löthrohr entdeckt man die Boraxsäure, indem die Probe mit einem Gemenge von 1 Th. Flussspath und 4½ zweifach schwefelsaurem Kali an dem Platindraht in die innere Flamme gebracht wird, worauf beim Schmelzen eine grüne Farbe um die Flamme entsteht, die aber sehr bald verschwindet und nicht wieder erscheint.

Die quantitative Bestimmung der Boraxsäure ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden, weil keine saure Flüssigkeit, welche dieselbe enthält, erhitzt oder abgedampft werden kann, ohne Verlust an Boraxsäure, und weil sie auf keine Weise eine vollkommen unlösliche Verbindung bildet, als welche sie aus Flüssigkeiten niedergeschlagen und direct bestimmt werden könnte. Ist daher die Boraxsäure allein, oder nur mit Salpetersäure in einer Auflösung enthalten, so wird diese mit einer gewogenen Menge von reinem, frisch geglühtem Bleioxyd eingedampft und geglüht, worauf die Gewichtszunahme des Oxyds die Menge der Boraxsäure anzeigt. In ihren Verbindungen mit Basen oder anderen Substanzen wird die Menge der Boraxsäure am genauesten gefunden, indem man in einer gewogenen Quantität der Verbindung die Menge der Basen bestimmt und den Gehalt an Boraxsäure aus dem Verlust berechnet.

Die Trennung der Boraxsäure von den Metalloxyden geschieht durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelwasserstoffammoniak; von der Baryterde trennt man dieselbe durch Schwefelsäure. Aus den Verbindungen der Strontianerde, Kalkerde und des Bleioxydes mit der Boraxsäure wird dieselbe durch Schwefelsäure abgeschieden, und nachher durch Alkohol entfernt, worin die schwefelsauren Salze dieser Basen vollkommen unlöslich sind. Von den übrigen feuerbeständigen Basen trennt man die Boraxsäure, wenn sich deren Verbindungen durch Schwefelsäure zerlegen lassen, auf die Weise, dass man das gewogene Salz oder Mineral in einem Platintiegel mit einer Mischung von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure zersetzt und glüht, wobei Fluorborongas entweicht. Die im Rückstand an Schwefelsäure gebundenen Basen werden bestimmt und aus dem Verlust die Menge der Borsäure gefunden. In Ermangelung der reinen, in einer Platinretorte bereiteten Fluorwasserstoffsäure kann die vorstehende Zersetzung auch bewirkt werden, wenn die Borsäure-Verbindung mit Schwefelsäure und ganz reinem Flussspath geglüht wird. Der in dem Rückstand erhaltene schwefelsaure Kalk muss alsdann auf die gewöhnliche Weise bestimmt und abgezogen werden. Enthält die Verbindung selbst Kalk, so wird der zugesetzte Flussspath gewogen und sein Kalkgehalt von dem im Rückstand gefundenen Kalk abgezogen. Ganz nach vorstehender Art verfährt man, wenn das Mineral neben Borsäure auch Kieselsäure enthält und durch Säuren zersetzbar ist. Durch die Zersetzung einer Portion mittelst Flusssäure erhält man die Summe der Menge der Borsäure und der Kieselsäure, indem Fluorkieselgas mit Fluorborongas entweicht. Die Basen werden aus dem Rückstande bestimmt. In einer zweiten Portion wird die Kieselsäure allein bestimmt, indem das Mineral, in Salzsäure gelöst, eingedampft, geglüht und wieder mit Säure und Wasser aufgelöst wird, wobei die Kieselsäure unlöslich zurückbleibt. Man hat nun alle Thatsachen, um die Zersetzung des untersuchten Körpers festzustellen. Sehr schwierig ist die quantitative Bestimmung der Boraxsäure in solchen kieselsäurehaltigen Verbindungen, die sich durch Säuren nicht zerlegen lassen, namentlich, wenn die Menge der Borsäure nur sehr gering ist, wie in den Turmalinen, in dem Axinit u. a. m. In letzterm

Digitized by Google

Falle können nur annähernde Resultate erhalten werden, und Ch. G. Gmelin schlägt dazu folgende Methode vor: Man glüht das Steinpulver mit kohlensaurem Natron, laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, und fällt durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak die durch das Wasser aufgelösten kleinen Antheile von Thonerde und Kieselsäure. Hierauf verdampft man die Flüssigkeit zur Trockniss, übergiefst die trockene Masse mit Schwefelsäure und löst die Borsäure durch Digestion mit Alkohol auf. Die Auflösung sättigt man dann mit Ammoniak, glüht den aus Borsäure bestehenden Rückstand und bestimmt das Gewicht desselben. (Siehe auch: *Poggend. Annal. B. IX. S.* 175)

Boraxsäure, Verhalten derselben gegen Metalloxyde vor dem Löthrohr.

Die Boraxsäure löst in der Glühhitze die meisten Metalloxyde theils zu gefärbten, theils zu ungefärbten, glasartigen Verbindungen auf, und ist deshalb eins der wichtigsten Reagentien auf trocknem Wege. Sie wird jedoch zu diesem Zwecke nicht für sich, sondern als Natronsalz angewendet. (Siehe: boraxsaures Natron und boraxsaure Metalloxyde.) *S.*

Boraxsaure Salze (Borate). Die Boraxsäure ist eine schwache Säure und vermag nicht die alkalische Reaction der Salzbasen aufzuheben, weshalb selbst die sauren Salze der Boraxsäure mit den reinen Alkalien eine schwache alkalische Reaction besitzen. Auf nassem Wege zerlegt sie die kohlensauren Alkalien, während die meisten der übrigen Säuren die boraxsauren Salze zerlegen. Dagegen zerlegt die Boraxsäure wegen ihrer Feuerbeständigkeit fast alle Salze, selbst der Schwefelsäure und der Phosphorsäure, wenn sie damit geglüht wird. Kein boraxsaures Salz ist vollkommen unlöslich. Die Salze der schweren Metalloxyde und der Erden sind jedoch meistens sehr schwer löslich, und nur die der reinen Alkalien werden leicht von Wasser gelöst. In den concentrirten Auflösungen derselben entsteht durch salpetersaures Silberoxyd ein weifser Niederschlag von borsaurem Silberoxyd, der sich in vielem Wasser vollständig und ohne Zersetzung löst; ist dagegen die Lösung der borsauren Alkalien sehr verdünnt, so entsteht beim Zusatz von salpetersaurem Silber ein brauner in jeder Menge Wassers unlöslicher Niederschlag, der reines Silberoxyd ist und keine Borsäure enthält. In der Glühhitze sind die boraxsauren Salze, mit Ausnahme der des Ammoniaks, vollkommen beständig und werden durch Kohle und Phosphor nicht zersetzt. Wegen der alkalischen Reaction aller Borate war man lange Zeit ungewiss, welches der Salze der Boraxsäure als ein neutrales anzusehen sey. Als neutral werden jetzt diejenigen Salze betrachtet, in welchen der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure zu dem der Base wie 3 : 1 sich verhält. Es giebt boraxsaure Salze, in welchen das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zu dem der Base wie 12, 6, 4, 3 und 2 zu 1 ist.

Boraxsaures Ammoniak. Die Boraxsäure bildet mit dem Ammoniak eine basische, eine neutrale und mehre saure Verbindungen. Am besten charakterisirt ist das zweifach boraxsaure Ammoniak ($2BO_3Am + 5aq. = 2BO_3 + N_2H_8O + 4aq.$), welches durch Auflösen von Boraxsäure in erwärmtem, überschüssigem Ammoniak, beim langsamen Abkühlen, in trüben, rhombischen Octaëdern erhalten wird, die in ungefähr 12 Theilen kalten Wassers löslich sind, an der Luft verwittern und Ammoniak verlieren, indem sie sich in vierfach borax-

Digitized by Google

saures Ammoniak ($4\,BO_3\,Am + 8\,aq. = 4\,BO_3 + N_2\,H_8\,O + 7\,aq.$) verwandeln. Dieses nimmt beim Krystallisiren 7 At. Wasser auf, bildet wasserhelle sechsseitige Säulen, löst sich in 8 Theilen kalten Wassers und ist luftbeständig. Beide Ammoniaksalze reagiren alkalisch, blähen sich beim Erhitzen stark auf und hinterlassen beim Glühen verglaste Boraxsäure.

Boraxsaurer Baryt, Strontian und Kalk werden durch Zersetzung der löslichen Salze dieser Basen mit boraxsaurem Natron erhalten. Weifse, schwerlösliche Verbindungen, die in der Hitze leicht zu einem durchsichtigen Glase schmelzen. Die Verbindungen der Ceroxyde, der Zirkon-, Ytter- und Thonerde mit Boraxsäure, bilden in der Hitze Gläser, die vor dem Löthrohr sich unklar flattern lassen.

Boraxsaures Kali, neutrales ($BO_3\,KO$) wird durch das Zusammenschmelzen von 1 At. Boraxsäure mit 1 At. kohlensaurem Kali erhalten. Es ist leicht löslich und krystallisirt aus der syrupdicken Auflösung in unregelmäfsigen Krystallen; es zieht aus der Luft Kohlensäure an und verwandelt sich in doppelt boraxsaures Kali, und muss daher im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet werden.

Boraxsaure Magnesia. Eine Verbindung von $4\,BO_3 + 3\,MgO$ bildet ein unlösliches Mineral, den Boracit (s. d.).

Neutrale boraxsaure Magnesia ($BO_3\,MgO$) wird erhalten, wenn man eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia in eine Auflösung von neutralem boraxsauren Natron gieſst. Der weifse Niederschlag ist löslich in überschüssiger schwefelsaurer Magnesia, und nach Wöhler kann er in glänzenden, feinen Krystallnadeln erhalten werden, die unlöslich sind und 8 At. Wasser enthalten. Saure boraxsaure Magnesia scheint das körnig krystallinische Salz zu seyn, welches erhalten wird, wenn man Magnesia alba mit Boraxsäure und Wasser digerirt und die Auflösung verdunstet.

Boraxsaure Magnesia-Kalkerde bildet ein seltenes Mineral, den Hydroboracit (s. d.)

Boraxsaure Metalloxyde. Diese schwerlöslichen, fast unlöslichen Verbindungen werden meist durch doppelte Zersetzung aus saurem boraxsauren Natron mit den Lösungen der Metallsalze gebildet. Die Verbindung der Boraxsäure mit Manganoxydul ist weifs, die mit Eisenoxydul gelblich, beim Glühen braun werdend und schmelzend, die mit Cobaltoxyd blassroth, zu einem blauen Glase schmelzend, die mit Nickeloxyd ist blassgrün und schmilzt zu einem hyacinthfarbigen Glase. Boraxsaures Zinkoxyd ist weifs und schmilzt zu einem gelben Glase. Kadmium- und Bleioxyd bilden mit Boraxsäure weifse Verbindungen, wovon die letztere zu einem farblosen Glase schmilzt. Das weifse Zinnoxydulsalz schmilzt schwierig zu einem undurchsichtigen Glase. Das boraxsaure Kupferoxyd ist bleichgrün, zu einem grünen, undurchsichtigen Glase schmelzend. Boraxsaures Quecksilberoxydul schiefst in kleinen Schuppen an, wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer Boraxlösung eingedampft wird. Boraxsaures Silberoxyd, neutrales ($BO_3\,AgO$) ist ein schweres, krystallinisches Pulver.

Boraxsaures Natron, saures. Syn. Borax, raffinirter Borax; *Natrum boracicum*; *bi-Boras natricus cum aqua*; *Boras Sodae*; Borax raffinata, veneta; Chrysocolla des Plinius (?).

Formel: $2\,BO_3\,NaO + 10\,aq.$

Digitized by Google

Zusammensetzung:

2 At. Boraxsäure	872,40		36,53
1 » Natron	390,90		16,37
10 » Wasser	1124,80		47,10
	2388,10		100,00.

Der Borax war schon den Alten bekannt, welche ihn zum Löthen des Goldes u. a. m. benutzten. Er findet sich natürlich, als Tinkal, Pounxa, roher Borax.

Darstellung. Der Borax, in dem Zustande, wie er im Handel gebräuchlich und in den Gewerben anwendbar ist, wird aus zwei verschiedenen Materialien, theils aus natürlich vorkommendem, unreinem borsauren Natron, durch blofse Reinigung, theils aus toscanischer Borsäure (s. d. Art.) durch Sättigung mit Soda technisch gewonnen.

Der rohe Borax wird seit den ältesten Zeiten durch den überseeischen Handel nach Europa gebracht und findet sich in Südamerika (in den Gruben von Vinquinta), vorzugsweise aber in Asien (in China, Thibet, den beiden Indien und Ceylon), wo er unter dem Namen Tinkal aus dem Wasser gewisser Salzseen (z. B. dem grofsen See bei Tezhoo-Lombo, See Neebul u. a. m.) durch Verdunsten ausgebeutet wird. Es ist wahrscheinlich, dass das Product schon in jenen Gegenden einer sehr unvollkommnen Art von Reinigung unterworfen wird. Reisende wollen wenigstens wissen, dass dabei auf abenteuerliche Weise z. B. Urin von Knaben u. dergl. benutzt werde. Wie dem auch sey, so wie der Tinkal zu uns kommt, besteht er aus borsaurem Natron, und zu einem grofsen Theile seines Gewichtes aus Verunreinigung, bildet eine krystallinische, zusammenziehende, halb durchsichtige, aus dem Weifsgrauen ins Gelblichgraue ziehende Masse. Die anhängenden fremden Stoffe sind theils erdige, wie Thonerde, Kalk und Magnesia (an Borsäure gebunden) und hauptsächlich eine eigenthümliche, aus einem besondern Fette und Natron bestehende seifenartige, schmierige Substanz, welche den Krystallen äufserlich anhaftet.

Die Kunst, den Tinkal zu gewerblichen Zwecken davon zu befreien, d. h. zu raffiniren, wurde ursprünglich in Venedig, als frühern Hauptseeplatze, erfunden und unter einem bedeutenden Aufschwunge geheim betrieben. Später erst gelang es den Holländern, diese Kunst in ihren Seeplätzen (Amsterdam) einzuführen, deren Grundsätze sie gleichfalls der Oeffentlichkeit vorenthielten, bis dieselben neuerdings durch die Fortschritte der Chemie jedermann zugänglich wurden. Lange Zeit indessen behauptete der Venetianische (Borax veneta) und Holländische Borax den ersten Rang auf den Märkten.

Das Raffiniren des Tinkals besteht darin, dass man die Seife mittelst Basen entfernt und das Salz krystallisirt. Zu dem Ende übergiefst man denselben mit kaltem Wasser und setzt 0,25 bis 1 Proc. Aetzkalk hinzu, worauf man die Masse heftig umrührt, durcheinander arbeitet und dann 12 Stunden lang ruhen lässt. Nach Ablauf dieser Zeit rührt man aufs neue um, giefst das trübe Wasser anfangs in ein zweites Gefäfs ab, aber daraus wieder in das erste zurück, wenn es sich geklärt hat, was in wenigen Minuten geschehen ist. Man fährt nun so lange fort, das Salz mit derselben Flüssigkeit (die inzwischen jedesmal durch Absetzenlassen geklärt wird) abzuwaschen, als diese noch getrübt erscheint. Die gewaschenen Krystalle werden nun von dem Rest der Sei-

Digitized by Google

fenverbindung dadurch gereinigt, dass man sie in dem 2,5fachen Gewichte Wasser löst und so lange mit Chlorcalcium versetzt, als noch eine Fällung entsteht. Die vom Niederschlag getrennte Lösung wird auf 20° B. eingedampft und krystallisirt, wie weiter unten beschrieben wird. Der Kalk wirkt dadurch, dass er sich mit dem Fette zu einer unlöslichen Seife (jener Trübung) verbindet und damit absetzt; zu gleicher Zeit tritt Natron und bei der letzten Fällung Chlornatrium auf.

Zweckmäfsig ist es, nach einem andern Verfahren sich der Aetznatronlauge zu bedienen. Ein hölzerner, inwendig mit Blei gefütterter Filtrirbottich, dessen Boden ein mit starkem Linnen überspanntes Holzgitter bildet, dient zur Aufnahme des Tinkals, den man vorher pulvert und ungefähr bis zur Höhe von 10 — 12 Zollen darin aufschichtet. Nebenbei hat man eine Aetznatronlösung zu 5° B. bereitet, mit welcher man nach und nach zu mäfsigen Portionen die Salzmasse auswäscht. Gegen das Ende nimmt man stets geringere Quantitäten Lauge und fährt so lange fort, bis die anfangs dunkle Farbe der abgelaufenen Lauge verschwunden ist und dieselbe gerade so abfiltrirt, wie sie aufgegeben wurde. Während das Salz abtropft, erhitzt man in einem kupfernen Kessel Wasser zum Sieden und löst alsdann den Borax unter fortwährendem Aufwallen darin auf, bis die Flüssigkeit 20° Beaumé zeigt, worauf man 12 Proc. des Borax an kohlensaurem Natron zusetzt. Sobald sich die gefällten Erden etc. abgesetzt haben, zapft man die Lauge in die Krystallisirgefäfse.

Der indische Borax und seine Raffination haben seit der Concurrenz mit der italienischen Borsäure ihre gewerbliche Bedeutung gröfstentheils verloren. In den französischen Häfen, wie z. B. Marseille, wo zahlreiche Sodafabriken und der Seehandel viel wohlfeilere Materialien liefern, geht man auf eine andere Weise zu Werke. Payen und Cartier führten die jetzt übliche Methode zuerst ein. Leider ist die jährliche Consumtion keineswegs auf dem Niveau der höchsten Leistung der Fabriken. Während eine einzige derselben im Stande ist, mit Leichtigkeit 1000 Ctr. zu liefern, beträgt der Gesammtverbrauch in ganz Frankreich nur die Hälfte.

Bei der Sättigung der Soda mit Borsäure (zu Borax) bedient man sich eines geräumigen kupfernen Kessels, dessen Inhalt wenigstens dem doppelten Volum der jedesmal in Arbeit befindlichen Salzlösung und Säure, zusammengenommen, gleichkommen muss. Darin werden nun in 250 Maafs zuvor erwärmten Wassers nach und nach 12 Ctr. gereinigte Soda aufgelöst und die Lösung zum Sieden gebracht, wobei man dieselbe bei mäfsigem Feuer gerade zu erhalten sucht. Zur Sättigung setzt man in Unterbrechungen, 20pfundweise, nach und nach 10 Ctr. Toscanischer Borsäure hinzu, indem man vor jeder neuen Portion die von der vorhergehenden entstandene Effervescenz und den voluminösen Schaum sich zertheilen lässt. Ist derselbe nach der letzten Portion Säure durch das Aufwallen vollkommen zerfallen, so sucht man die Lauge, zum Zwecke der Klärung, durch Schliefsen der Schornsteinregister, Bedecken des Feuers mit Asche und des Kessels mit einem Deckel und wollenen Decken, durch etwa 30 Stunden hindurch nur eben auf derselben Temperatur zu erhalten. Die klare Flüssigkeit, welche nun neutral-borsaures Natron enthält, unterwirft man einer vorläufigen Krystallisation, indem man sie in flache, kleinere Krystallisirpfannen klar abzapft und dieselben, zum Behufe einer raschen Abkühlung, nur 10 — 12 Zoll hoch anfüllt. Je nach der Jahreszeit nach 2 bis 3 Tagen, ist der Anschuss

Digitized by Google

beendigt; die Mutterlauge wird für die folgenden Fälle, anstatt Wasser, zum Auflösen der Soda gebraucht, die Krystalle dagegen von den Wänden abgelöst und in siedendem Wasser, welchem man 10 Proc. Soda zugesetzt hat, wieder aufgelöst zur eigentlichen Krystallisation. Da man, vom venetianischen Borax her, nur grofs-krystallisirtes Salz im Handel zu sehen gewohnt ist, so operirt man, um solches zu erhalten, wenigstens mit 20 Ctr. Borax und sucht die Abkühlung der Lauge (von 20° B.) möglichst zu verzögern.

Die Krystallisirgefäfse aus Holz, mit Blei gefüttert, sind in der Form einer abgestutzten Pyramide gefertigt, wovon die kleinere Grundfläche ein Rechteck von 7 Fufs Länge auf 1,5 Fufs Breite, die gröfsere ein Quadrat von 7 Fufs, die Seite und die Höhe endlich 7,5 Fufs beträgt. Sind dieselben mit siedender Lauge angefüllt, so schliefst man die Deckel, umgiebt jedes einzeln mit einer Umhüllung von Wolldecken und disponirt sie an einem vor Erschütterungen möglichst gesicherten Orte. Nach etwa 18 Tagen ist die Temperatur der Fässer 30° C. und die Krystallisation als beendigt zu betrachten. Eine plötzliche Berührung der warmen Krystalle mit der kälteren Luft würde sie zersplittern und zur Versendung untauglich machen. Deshalb zapft man die Mutterlauge bei gelüftetem Deckel mit einem Heber ab und lässt das Salz, nachdem man wieder bedeckt hat, allmälig die Temperatur der Umgebung annehmen, schlägt sie dann heraus, um sie an der Luft zu trocknen.

Da die toskanische Borsäure 76,5 Proc. reine Säure enthält, so sollte man der Rechnung nach 209 Pfd. krystallisirten Borax vom Centner erhalten; erfahrungsmäfsig steigt die Ausbeute nie über 140 — 150 Pfd.

Durch Modification der Umstände kann man nach Willkür gewöhnlichen prismatischen Borax ($NaO, 2BO_3 + 10$ aq.) oder den oktaëdrischen oder Rindenborax mit dem halben Wassergehalte ($NaO, 2BO_3 + 5$ aq.) erzeugen. Wird nämlich die Lauge (nach Payen) auf 30° B. = 1,236 sp. Gew. eingedampft und sehr langsam erkalten lassen, so entstehen anfangs oktaëdrische Krystalle, und zwar zwischen 45° und 56° C., von da aber, weiter erkaltet, nur prismatische. Aus Borsäure dargestellter Borax ist reiner, als der aus Tinkal, hat aber die beim Löthen hinderliche Eigenschaft, zu leicht nach seinen Spaltungsflächen zu zersplittern. Nach der Erfahrung kann dieser Uebelstand entweder dadurch vermieden werden, dass man etwas Tinkal der Lauge zusetzt, oder das Salz oktaëdrisch krystallisiren lässt.

Das reine saure boraxsaure Natron krystallisirt in ansehnlichen, farblos durchsichtigen, schiefen, rhombischen und unregelmäfsig 6- und 8seitigen Säulen, meistens mit drei bis vier Flächen zugespitzt. Es schmeckt schwach salzig, süfslich, etwas kühlend alkalisch, reagirt schwach alkalisch und leuchtet stark, wenn es im Dunkeln zusammengerieben wird. Es ist löslich in 12 Theilen kalten und in 2 Theilen heifsen Wassers. Der Borax hat ein specifisches Gewicht von 1,75. Erhitzt, schmilzt er in seinem Krystallwasser und bläht sich auf zu einer weifsen, lockern, schwammigen Masse, die gebranter Borax (*Borax usta*) genannt wird. Beim Glühen fliefst dieselbe zu einem durchsichtigen Glase, dem Boraxglase, welches wasserfrei ist. Dabei verliert der Borax 47,1 Proc. oder 10 At. Krystallwasser. Das Boraxglas ist löslich in Wasser und verliert an der Luft nach und nach seine Durchsichtigkeit.

Der Borax wird, aufser seinem Gebrauche in der Heilkunde, wo man denselben innerlich und äufserlich anwendet, als Flussmittel beim

Digitized by Google

Schmelzen, zum Löthen der Metalle und bei Löthrohrversuchen benutzt. Bei den letztern löst er, vermöge seiner freien Säure, fast alle Metalloxyde auf, theils zu klaren farblosen oder eigenthümlich gefärbten Gläsern, theils zu solchen, die dadurch, dass man sie wiederholt der Flamme nähert und wieder erkalten lässt, unklar werden, welches Verfahren man das Flattern nennt. Es wird daher, bei den meisten Mineralien und bei vielen künstlichen Verbindungen, das Verhalten derselben mit Borax vor dem Löthrohr, als ein Hauptcharakter, angeführt. Zum Löthen ist nach Payen der oktaëdrische Borax dem gewöhnlichen vorzuziehen, weil er in der Hitze nicht splittert und weniger anschwillt.

Boraxsaures Natron, neutrales ($BO_3\,NaO$). Dieses Salz wird erhalten, wenn 1 At. Borax mit 1 At. kohlensaurem Natron, beide in wasserleerem und höchst fein gepulvertem Zustande, zusammen heftig geglüht werden. Dieses Salz wird bei dem Schmelzpunkte des Silbers noch nicht flüssig. Es schmeckt scharf alkalisch, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in grofsen, regelmäfsigen Krystallen, welche 8 At. Wasser enthalten. Aus dem in seinem Krystallwasser geschmolzenen Salze scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, die nur 6 At. Wasser enthalten. An der Luft zersetzt sich das letztere Salz, sowohl für sich, als in Auflösung, in doppelt boraxsaures Natron und in kohlensaures Natron. Es dient zur Darstellung anderer boraxsaurer Salze durch doppelte Zersetzung.

Boraxsaures Natron-Magnesia. Beim freiwilligen Verdunsten eines Gemenges der Auflösungen von Borax und schwefelsaurer Magnesia, erhält man ein Salz in grofsen, durchsichtigen Krystallen, welches nach Wöhler aus Boraxsäure, Natron und Magnesia, in noch unermittelten Verhältnissen, besteht.

Boraxsaure Thonerde, mit einem geringen Ueberschuss von Säure, ist ein zerfliefsendes, zusammenziehendes Salz, welches im Feuer zu Glas schmilzt. *S.*

Boraxweinstein. (Auflöslicher Weinstein-Rahm, *Cremor tartari solubilis, Tartarus boraxatus.*)

Formel: $\bar{T},KO,NaO + 2(\bar{T},KO,BO_3) + 3aq.$ (?)

Zusammensetzung:

3 At. Weinsäure	4984,0	59,66
1 At. Natron	390,9	4,68
3 At. Kali	1769,7	21,18
2 At. Borsäure	872,0	10,44
3 At. Wasser	337,4	4,04
1 At. Boraxweinstein	8354,0	100,00
oder		
1 At. wasserfr. Boraxweinstein	8016,6	95,96
3 At. Wasser	337,4	4,04
1 At. wasserhal. Boraxweinstein	8354,0	100,00

Der Tartarus boraxatus wurde zuerst von dem Ulmer Arzte Le Fevre (1732) dargestellt und von Lémery eingeführt und seine Bereitungsart veröffentlicht.

Die verschiedenen Vorschriften, welche darüber existiren, geben so vage und abweichende Verhältnisse an, dass man in der Pharm. boruss. Wiegleb's Vorschlag gefolgt ist. Es wird nämlich nach ihm eine be-

Digitized by Google

liebige Quantität Borax in seinem zehnfachen Gewichte Wasser gelöst und nach und nach mit so viel Weinstein versetzt, als aufgenommen zu werden vermag, die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, wobei sich noch Weinstein und weinsaurer Kalk absetzt, dann rasch mit 3 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, filtrirt und eingedampft bis zur Trockne. Man erhält eine gummiartige, gelblichweifse, an der Luft zerfliefsliche Salzmasse von starksaurer Reaction, welche im vollkommen trocknen Zustande ihr gleiches Gewicht kaltes und ihr halbes Gewicht heifses Wasser zur Auflösung erfordert und daraus von Alkohol gefällt wird. Nach Duflos bindet der Borax eine Quantität Weinstein, welche 3 Atomen, auf 1 At. des erstern, entspricht, man müsste demnach und der Zusammensetzung des Salzes gemäfs, gleiche Theile (1:1,01) anwenden; die Vorschriften der älteren Apothekerbücher wechseln von 1:2,3 bis auf 4 Theile Weinstein. *K.*

Borchlorid; Borsuperchlorid, Chlorbor. Formel: BCl_6.

Zusammensetzung (Berzelius, Dumas):

		In 100 Theilen
1 At. Bor	136,20	9,257
6 » Chlor	1327,95	90,743
1 At. Borchlorid	1464,15	100,000

Das nicht geglühte, frisch dargestellte Bor verbrennt mit Lebhaftigkeit in Chlorgas ohne Anwendung äufserer Wärme zu einem farblosen Gas, dem Borchlorid. Geglühtes Bor muss im Chlorgas erhitzt werden, wenn es damit eine Verbindung eingehen soll.

Man erhält das Borchlorid, nach Berzelius, indem man in einer Kugelröhre trockenes Chlorgas über Bor leitet und die Röhre erst dann erhitzt, wenn alle Luft durch das Chlorgas verdrängt ist. Das über Quecksilber aufgefangene Gas wird, zur Entfernung des überschüssigen Chlors, mit Quecksilber geschüttelt. — Oder man leitet (ähnlich, wie bei der Darstellung des Aluminiumchlorids, siehe d. Art.) über ein in einer Porzellanröhre stark glühendes Gemenge von feingepulverter Boraxsäure und Kohle einen Strom von trockenem Chlorgas, wo sich, neben Borchlorid, Kohlenoxyd erzeugt, die über Quecksilber aufgefangen werden. (Dumas.)

Das Borchlorid ist ein farbloses Gas, von 4,079 specif. Gewichte (Dumas). Mit Wasser zusammengebracht wird es schnell absorbirt, unter Bildung von Salzsäure und Boraxsäure:

$$BCl_6 + 3H_2O = BO_3 + 3Cl_2H_2.$$

Diese Zersetzung geht schon an feuchter Luft vor sich, weshalb das Gas an der Luft starke weifse Nebel, wie Fluorborgas, erzeugt. Es wird auch von Alkohol absorbirt und verbindet sich mit Ammoniak. (Siehe Borchlorid-Ammoniak.) (Berzelius.) *W.*

Borchlorid-Ammoniak, Chlorbor-Ammoniak. Formel: $BCl_6 + 3NH_3$. — Ein Volumen Borchloridgas condensirt sich mit 1½ Vol. Ammoniakgas zu einem pulverigen Salz, das weniger flüchtig ist als Salmiak. Durch Wasser wird es in Salmiak und boraxsaures Ammoniak zersetzt, beim Erhitzen des so zersetzten Salzes bleibt Boraxsäure zurück. (Berzelius.) *W.*

Digitized by Google

Borfluorid, Fluorboron, Fluorborsäure, (*Gas fluoborique.*) Formel: BF_6.

Zusammensetzung.		in 100 Th.
1 At. Bor	136,20	16,24
6 At. Fluor . . .	701,40	83,76
	827,60	

Von Gay-Lussac und Thénard 1810 entdeckt. — Man erhält das Borfluorid, indem man ein Gemenge von 2 Th. feingeriebenem Flussspath und 1 Th. verglaster Boraxsäure in einem schiefliegenden, beschlagenen, an dem einen Ende verschlossenen Flintenlaufe erhitzt. Das sich erst beim vollen Weifsglühen entwickelnde Gas wird über Quecksilber aufgefangen (Gay-Lussac und Thénard). — Bei dieser Zersetzung reducirt das Calcium des Flussspaths einen Theil der Boraxsäure; das freigewordene Bor verbindet sich mit dem Fluor des zerlegten Flussspaths zu Borfluorid; ein anderer Theil der Boraxsäure bildet, mit dem entstandenen Kalk, boraxsauren Kalk. — Mit Fluorsiliciumgas verunreinigt erhält man das Borfluorid, nach Davy, durch gelindes Erhitzen von 2 Th. Flussspath, 1 Th. verglaster Boraxsäure und 12 Th. Schwefelsäure in einem Glasgefäfse.

Das Borfluorid ist ein farbloses Gas, von 2,3709 (J. Davy), 2,3124 specif. Gewicht (Dumas). Es riecht stechend, dem Fluorsilicium ähnlich, sehr erstickend; es röthet Lackmuspapier, zeigt überhaupt alle Eigenschaften einer Säure, greift das Glas nicht an und verkohlt schnell organische Materien. An feuchter Luft bildet es einen dicken weifsen Nebel.

Das Borfluoridgas wird durch Glühhitze, durch den elektrischen Funken und durch rothglühendes Eisen nicht zersetzt; die Metalle der Alkalien und Erden überziehen sich darin bei gewöhnlicher Temperatur mit einer weifsen Haut; beim Erhitzen werden sie dunkler, schwarz, und wenn die schwarze Rinde geborsten ist, verbrennen sie mit lebhaftem, röthlichem Lichte, unter Bildung von Fluormetallen und reducirtem Bor.

Das gasförmige Borfluorid wird vom Wasser sehr heftig und unter Erwärmung absorbirt. Das Wasser nimmt das 700fache Vol. auf und erhält dadurch ein specif. Gewicht von 1,77 (J. Davy). Die gesättigte wässrige Auflösung raucht an der Luft, ist in hohem Grade ätzend, ölartig, der concentrirten Schwefelsäure ähnlich. Beim Kochen der gesättigten Säure entweicht ohngefähr ein Fünftel des aufgelösten Gases; die rückbleibende Flüssigkeit hat alsdann einen Siedpunkt, der weit über 100° liegt.

Am leichtesten erhält man die wässrige Säure durch Auflösung von Boraxsäure in verdünnter Fluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Auflösung, bis die Verbindung so concentrirt ist, dass sie als solche überdestillirt (Berzelius). — Oder man leitet Borfluoridgas in Wasser, bis dieses damit gesättigt ist (Thénard). Um das Zurücksteigen des Wassers zu vermeiden, muss hierbei das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber tauchen.

Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das 50fache Vol. Borfluoridgas, indem sie dick und schwerflüssig wird; bei Zusatz von Wasser wird Boraxsäure gefällt.

Borfluorid-Ammoniak, Fluorbor-Ammoniak. Borfluoridgas und Ammoniakgas vereinigen sich, zu gleichen Volumen, zu einer

Digitized by Google

ohne Zersetzung flüchtigen, aber durch Wasser zersetzbaren Doppelverbindung. 2 Vol. Ammoniak condensiren sich mit 1 Vol. Borfluorid zu einem flüssigen, basischen Doppelsalz, das noch 1 Vol. Ammoniak aufnimmt, ohne seinen flüssigen Zustand zu ändern. Beim Erhitzen verliert die basische Verbindung Ammoniak und wird fest, ehe sie sublimirt (Berzelius). *W.*

Borfluorwasserstoffsäure. Formel: $BF_6 + F_2H_2$. Bei unvollkommener Sättigung von Wasser mit Borfluoridgas scheidet sich, indem die Flüssigkeit stark sauer wird, Boraxsäure theils als weifses Pulver, theils krystallinisch ab. Es oxydirt sich hierbei $\frac{1}{4}$ des Bors im Borfluorid auf Kosten des Sauerstoffs im Wasser zu Boraxsäure, die sich abscheidet, während der Wasserstoff mit dem freigewordenen Fluor, als Fluorwasserstoffsäure an das unzersetzte Borfluorid tritt und damit eine starke Säure, die Borfluorwasserstoffsäure bildet.

$$4BF_6 + 3H_2O = BO_3 + 3(BF_6 + F_2H_2).$$

Beim Zusammenbringen von Borfluorwasserstoffsäure mit Metalloxyden bildet der Sauerstoff des Metalloxyds mit dem Wasserstoff der Fluorwasserstoffsäure Wasser, wie bei allen Wasserstoffsäuren, es entsteht ein Fluorbormetall:

$$BF_6, F_2H_2 + MO = BF_6, F_2M + H_2O.$$

Beim Verdampfen von Borfluorwasserstoffsäure mit Boraxsäure wird erstere wieder zersetzt, indem sie, unter Abgabe ihres Wasserstoffs an den Sauerstoff der Boraxsäure, Borfluorid (Fluorborsäure) und Wasser bildet. Die meisten Fluorbormetalle zersetzen sich mit überschüssigen Metalloxyden in boraxsaures Salz und Fluormetall (Berzelius).

Borfluormetalle, Borfluorüre, Fluorboron-Fluormetalle. — In der Glühhitze entwickeln die Borfluormetalle Borfluoridgas, während ein Fluormetall zurückbleibt; mit Schwefelsäure destillirt, liefern sie, aufser Borfluoridgas, auch flüssige Borfluorwasserstoffsäure (Berzelius). *W.*

Boron s. Bor.

Borsäure — Boronsäure s. Boraxsäure.

Borsäure-Weinstein (*Cremor tartari solubilis* des französischen *Codex medicament., Crême de tartre soluble.*)

Formel: $\overline{T}, BO_3, KO + 2aq.$

Zusammensetzung (Duflos, Soubeiran).

1 At. Weinsäure	1661,5	57,05
1 At. Borsäure	436,0	14,97
1 At. Kali	589,9	20,25
2 At. Wasser	255,0	7,73
1 At. Borsäureweinstein	2912,4	100,00
oder		
1 At. wasserf. Borsäureweinstein	2687,4	92,27
2 At. Wasser	225,0	7,73
	2912,0	100,00

Darstellung. Wenn ein Gemenge von Weinstein mit krystallisirter Borsäure mit heifsem Wasser gekocht oder digerirt wird, so lösen sich beide unter Bildung von Borsäure-Weinstein auf. Der Theorie nach erfordert ein Theil Borsäure 3,05 Theile Weinstein; damit ist die Vor-

Digitized by Google

schrift von Duflos im Einklang, welcher auf 15,5 Th. jenes 47,5 Th. von diesem angiebt. Der französische Codex schreibt $^1/_8$, Vogel $^1/_4$ Borsäure vom Gewicht des Weinsteins vor. Beide Stoffe lösen sich leicht, aber die entstandene Verbindung ist unkrystallisirbar und kann nur durch vollständige Verjagung des Wassers bis zur Trockne und Zerreiben der amorphen Salzmasse erhalten werden. Nach der Duflos-schen Vorschrift, also aus 63 Th. Gemisch, erhält man 58 Th. Salz bei gelinder Wärme verdampft, weil für die 4 ausgeschiedenen Atome Wasser nur 2 eintreten. Wenn man das Salz rein darstellen will, so hat man mit Schwierigkeiten zu kämpfen; man sucht dem zerriebenen Salz den Ueberschuss an Borsäure durch Waschen mit Alkohol möglichst zu entziehen; setzt man dies zu weit fort, so zersetzt sich das Salz selbst und giebt Borsäure ab, hört man dagegen zu früh damit auf, so bleibt freie Säure eingemengt.

Ein hoher Grad von Löslichkeit zeichnet den Borsäure-Weinstein vor den meisten Salzen aus; er bedarf 0,75 seines Gewichts kaltes und 0,25 siedendes Wasser. Die starken Säuren zerlegen ihn nicht, mit neutralweinsaurem Kali zerfällt er in Weinstein und borsaures Kali. Reaction gegen Pflanzenpapiere und der Geschmack sind entschieden sauer. — Bis zu 100° C. erhitzt bleibt das Salz unverändert, weiterhin aber bis 280° C. giebt es 8,37 pCt Wasser = 2 At. ab, ähnlich wie der Brechweinstein, ohne übrigens seine Löslichkeit einzubüfsen (Soubeiran). Nach der völligen Zerstörung durch Verbrennen bleibt ein Gemenge von basisch-borsaurem mit kohlensaurem Kali zurück

Eine Auflösung des Salzes vermag noch mehr Weinstein aufzunehmen, der erst bei starker Concentration wieder herauskrystallisirt.

K.

Borsulfid, Schwefelbor. Formel: BS_3 (Berzelius). — Erhitzt man Bor in Schwefelgas bis zum Weifsglühen, so verbrennt es mit rothem Lichte theilweise zu Borsulfid, welches einen andern Antheil Bor umhüllt, und so die vollständige Verbindung mit Schwefel verhindert. Das reine Borsulfid ist weifs, undurchsichtig, das meiste aber grau, von noch beigemengtem Bor. Durch Wasser wird es, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, zersetzt, die Flüssigkeit enthält Boraxsäure. War die Verbindung im Schwefeldampfe erkaltet, so scheidet sich noch, bei der Zersetzung durch Wasser, feinzertheilter Schwefel ab (Berzelius). *W.*

Botryogen (Rother Vitriol). Ein Mineral, welches selten in kleinen Kristallen, die schiefe rhombische Säulen von 119° 56′ Neigung der Seitenflächen und 113° 37′ Neigung der Endflächen zu den Seitenflächen sind, gewöhnlicher massig, als Ueberzug von Gyps, Bittersalz, Eisenvitriol, Eisenkies und mit traubiger, nierenförmiger, kugeliger Aufsenfläche vorkommt und zu Fahlun in Schweden gefunden worden ist. Es ist durchscheinend, glasglänzend, dunkelhyacinthroth bis okergelb, härter als Gyps, und hat ein specif. Gew. = 2,039. Vor dem Löthrohr blähet es sich, unter Wasserverlust, auf und brennt sich zu Eisenoxyd. Nach Berzelius lässt es sich durch die Formel $(3FeO + 2SO_3) + 3(Fe_2O_3 + 2SO_3) + 36H_2O$ bezeichnen. *R.*

Botryolith (*Chaux boratée siliceuse concretionnée.* — *Botryolite*). Ein massig-faseriges Mineral, von traubiger Aufsenfläche, welches meist als drusiger Ueberzug von Kalkspathkrystallen vorkommt.

Digitized by Google

Es ist als Datolith mit der doppelten Menge Wassers zu betrachten, und wird durch $2\,(3\,CaO + SiO_3) + (3\,BO_3 + 2\,SiO_3) + 6\,H_2O$ bezeichnet. Es findet sich auf Magneteisensteinslagern bei Arendal in Norwegen. *R.*

Bournonit (Schwarzspiefsglanzerz; Spiefsglanzbleierz; Rädelerz. — *Antimoine plombo-cuprifère.* — *Bournonite*). Ein Mineral, das dem französischen Mineralogen Grafen von Bournon zu Ehren benannt worden ist, und in Krystallen erscheint, die dem ein- und einaxigen Systeme angehören, jedoch auch massig, derb und eingesprengt vorkommt. Es ist metallglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz, hat ein specif. Gewicht = 5,79 und die Härte des Kalkspaths. Vor dem Löthrohr kommt es, unter Rauchen und unter Anlegen von Bleirauch auf der Kohle, zum Schmelzen. Es enthält Antimon, Blei und Kupfer in dem Verhältniss mit Schwefel verbunden, dass daraus die Formel $(3\,Cu_2S + Sb_2S_3) + 2\,(3\,PbS + Sb_2S_3)$ hervorgeht. Es findet sich im Ganggebirge zu Cornwall, zu Neudorf und Andreasberg am Harz, zu Kapnik und Offenbanya in Siebenbürgen u. s. w nicht sehr frequent vor. *R.*

Bouteillenstein (Pseudo-Chrysolith) nennen die Mineralogen ein dunkelbouteillengrünes, auf den Feldern bei Thein an der Moldau, in geschiebartigen, runden und eckigen Stücken sich findendes, dem Obsidian verwandtes Mineral. Nach Klaproth enthält es auf 88,50 Kieselsäure 5,75 Alaunerde, 2,00 Kalk und 1,75 Eisenoxyd. *R.*

Brandsäure. Unverdorben *) schied aus verschiedenen brenzlichen Oelen, die bei der Destillation organischer Stoffe entstehen, eine ölige Flüssigkeit, die er Brandsäure nennt und für die Ursache des unangenehmen Geruchs der Brenzöle hält. Er beschreibt folgende Brandsäuren: Thierbrandsäure aus stinkendem Hirschhornöl; Quajacbrandsäure aus dem durch trockene Destillation des Quajacs erhaltenen Oel; Colophonbrandsäure, Bernsteinbrandsäure, Brandsäure der stinkenden Schleimharze.

Die Brandsäure wird erhalten, indem man ein brenzliches Oel mit ⅛ Kalihydrat und 6 Theilen Wasser destillirt, so lange ein riechendes Destillat erhalten wird. Der flüssige Theil des Rückstandes wird von dem Theer abgegossen, mit 2 Theilen Wassers verdünnt, filtrirt, der Luft ausgesetzt, und unter erneuertem Wasserzusatz so lange abgedampft, bis er nicht mehr riecht, hierauf so lange mit Schwefelsäure vermischt, als diese schwarzen Theer niederschlägt. Die Flüssigkeit wird alsdann in einer Glasretorte der Destillation unterworfen und liefert die Brandsäure entweder auf dem Boden des wässrigen Destillats, oder auf dessen Oberfläche schwimmend.

Die Eigenschaften der Brandsäuren aus den verschiedenen Stoffen stimmen nicht vollkommen überein; sie sind ölige Flüssigkeiten, theils schwerer, theils leichter als Wasser, von gelblicher oder gelbbrauner Farbe, die an der Luft mehr oder weniger schnell dunkler, zuletzt schwarz werden, indem sie sich verdicken; sie haben einen brandigen, stechenden Geruch, der die Augen reizt, und einen stechend brennenden, nicht sauren Geschmack; sie sind löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen; der Dampf der Thierbrandsäure röthet Lackmus.

*) Poggend. Ann. 8. 262 u. 402.

Digitized by Google

Die Brandsäuren zerlegen nicht die kohlensauren Alkalien. Wässriges Kali mit überschüssiger Thierbrandsäure eingedampft, giebt feine Krystalle und beim Eintrocknen eine weifse bröckliche Masse. Die Verbindung mit Ammoniak ist ölig. Die Brandsäuren verbinden sich mit Kalk, Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd u. a. m.; allein diese sämmtlichen Verbindungen sind so unvollkommen charakterisirt, dass sie weder hinreichen, um die Brandsäuren von einander zu unterscheiden, noch überhaupt die Existenz derselben als Säuren festzustellen. Die Auflösungen der brandsauren Salze sollen sich an der Luft mit der Zeit in buttersaure Salze umwandeln. Es ist jedoch kein Versuch angeführt, der beweisen könnte, dass hierbei wirklich Buttersäure gebildet wird. *S.*

Brandschiefer (*Schiste bituminifère. — Bituminous Shale*) nennen die Geognosten einen an Bitumen reichen Kohlenschiefer (Schieferthon, oder sandigen Thon von schiefrigem Gefüge). Seines Gehalts an Bitumen wegen brennt derselbe, zwischen Kohlen, mit blauer Flamme. Er kommt mit Kohlenschiefer, oft das Dach von Kohlenflötzen ausmachend, vor und ist, gleich den Knochen bei abgehaltener Luft verkohlt, als Ersatzmittel der Thierkohle in Zuckerraffinerien in neuester Zeit empfohlen worden. *R.*

Branntwein. (*Eau de vie, brandy.*) Branntwein nennt man im Allgemeinen alle destillirten geistigen Flüssigkeiten, welche ohngefähr 50 Proc. Alkohol enthalten. (Siehe Alkohol.) Zur Darstellung des Branntweins, zum Branntweinbrennen, werden sehr verschiedenartige gegohrene Flüssigkeiten benutzt. In den Weinländern destillirt man Wein und Abfälle von der Weinbereitung und erhält so den Weinbranntwein (Franzbranntwein, Cognac, Sprit); in West- und Ostindien stellt man durch Destillation des gegohrenen Zuckerrohrsaftes oder der gegohrenen Melasse den Rum dar; in Ostindien gewinnt man aus dem gegohrenen Safte der Blüthenkolben der Arekapalme den Arack; im nördlichen Europa werden höchst beträchtliche Mengen von Branntwein aus gegohrener Getreide- und Kartoffelmeische erhalten (Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein); in der Schweiz gewinnt man aus Kirschen das Kirschwasser; in Ungarn aus Pflaumen den Slibowitza; die Tartaren, Kalmücken und Kirgisen bereiten aus gegohrener Kameel-Stuten- und Ziegenmilch (dem Kumysz), einen Branntwein, welcher nach seinem geringeren oder gröfseren Alkoholgehalte Aeriki, Arrack oder Aisa, Chonsa, Chor genannt wird; und so werden in verschiedenen Ländern noch sehr mannichfaltige, Zucker oder Stärkemehl enthaltende, Substanzen auf Branntwein verarbeitet.

Neben dem Alkohol finden sich in den verschiedenen Arten von Branntwein immer etwas Essigsäure und eine riechende Substanz, welche im gewöhnlichen Leben Aroma oder Fusel genannt wird, je nachdem ihr Geruch angenehm oder unangenehm ist. Von der Beschaffenheit dieser riechenden Substanz, welche die verschiedenen Arten des Branntweins vorzüglich characterisirt, ist der Werth derselben oft mehr als von dem Alkoholgehalte abhängig.

Zur Gewinnung des Branntweins aus den gegohrenen (weingahren) Flüssigkeiten wird immer derselbe Weg eingeschlagen, man unterwirft sie nämlich der Destillation. Die Destillirapparate, welche man dabei benutzt, sind theils sehr rohe und einfache, theils sehr sinnreich construirte und complicirte, worüber die Artikel Destillation und Destillir-

Digitized by Google

apparate nachzusehen sind. Was die Darstellung der weingahren Flüssigkeit betrifft, so muss der Weg dazu nach der Beschaffenheit der, Zucker oder Stärkemehl enthaltenden, Materialien verschieden seyn. Aus den zuckerhaltigen Substanzen hat man durch Auflösen, Zerstampfen, Auspressen, Auskochen u. s. w. eine zuckerhaltige Flüssigkeit zu bereiten, und diese, wenn sie nicht von selbst schon in Gährung kommen kann, durch Zusatz von Ferment in Gährung zu bringen; aus den stärkemehlhaltigen Substanzen ist, nach einer zweckmäfsigen Zerkleinerung, mittelst Diastase (Malzschrot) eine zuckerhaltige Masse zu bereiten, und in dieser, nach erforderlicher Verdünnung, durch Ferment der Gährungsprocess einzuleiten. Das Speciellere über das Verfahren bei der Darstellung der verschiedenen oben genannten Arten von Branntwein siehe in den einzelnen betreffenden Artikeln. *O.*

Braunbleierz s. Grünbleierz.

Brauneisenstein (*Fer oxydé hydraté. — Brown Iron Ore*) wird eine Mineralgattung genannt, die vorzüglich in chemischer Hinsicht übereinstimmende Mineralien einschliefst, nämlich solche, denen entweder die Formel $2Fe_2O_3.3H_2O$ oder $Fe_2O_3.H_2O$ zusteht und also als Eisenoxydhydrat zu betrachten sind. Es gehören hierher:

1) der **Göthit** (Pyrosiderit, Rubinglimmer) $= Fe_2O_3.H_2O$. Krystallinische, rothbraune, bei durchfallendem Lichte hyacinthrothe und diamantglänzende Blättchen. Er findet sich, auf faserigem Brauneisenstein, zu Eiserfeld im Nassau'schen.

2) Der **Lepidokrokit** (schuppig-faseriger Brauneisenstein) $= Fe_2O_3.H_2O$. Tropfsteinartig, mit kugeliger, nierenförmiger oder traubiger Aufsenfläche und strahlig-schuppigfaserigem Gefüge; röthlich- bis nelkenbraun, diamantglänzend; specif. Gewicht $= 4$; härter als Flussspath. — Er kommt zu Hollerter-Zug im Westerwald und im Siegenschen vor.

3) **Stilpnosiderit** (Pecheisenerz. — *Fer oxydé vitreux. — Compacte brown Iron Ore*) $= Fe_2O_3.H_2O$ mit einigen Procenten phosphorsauren Eisenoxyds. Massig, derb, zuweilen nieren- oder röhrenförmig, gelblich- und nelkenbraun bis braunlichschwarz; wachsglänzend bis matt; Bruch muschlich. Er findet sich häufig in der Nachbarschaft der übrigen Brauneisensteinarten.

4) **Faseriger Brauneisenstein** (Schwarzer und brauner Glaskopf. — *Fer oxydé hématite. — Brown Hematite*) $= 2Fe_2O_3.3H_2O$. Selten haarförmige Kristalle, meist tropfsteinartig, mit kugeliger, traubiger oder nierenförmiger Aufsenfläche, auch zackig und staudenförmig; Gefüge strahlig-faserig; braun bis schwärzlichbraun; fettglänzend bis schimmernd. — Er findet sich ziemlich frequent in Gängen und liegenden Stöcken im Siegenschen, Thüringen u. s. w.

Ferner gehört hierher der in Eisenoxydhydrat $= Fe_2O_3.H_2O$ umgewandelte Eisen- und Stahlkies (die sogenannten **Brauneisenstein-Afterkrystalle**) der verschiedenen Fundorte.

Die Brauneisensteinarten enthalten, mit Ausnahme der Afterkrystalle, noch Manganoxyd, und werden, als reiche und leichtflüssige Eisenerze, zum Ausbringen des Eisens sehr geschätzt. Wegen des Manganoxydgehalts eignet sich das davon fallende Eisen sehr zur Stahlbereitung. *R.*

Braunerz nennt man ein, im Rammelsberge bei Goslar vorkommendes, inniges Gemenge aus brauner Blende, Bleiglanz, Eisen- und Kupferkies. *R.*

Digitized by Google

Braunit. Ein Mineral, welches in Krystallen des zwei- und einaxigen Systems (in Quadratoctaëdern und davon ableitbaren Formen) oder in derben Massen mit körnigem Gefüge erscheint. Es ist undurchsichtig, metallglänzend, bräunlichschwarz, hat ein specif. Gewicht = 4,8 und ist so hart als Feldspath. Vor dem Löthrohr ist es für sich unschmelzbar. Nach **Turner** besteht es aus reinem Manganoxyd und kann also durch Mn_2O_3 bezeichnet werden. — Es findet sich im Porphyr bei Ilmenau und anderen Braunsteingruben Thüringens; dann im Mannsfeldschen, zu Wunsiedel im Baireuthschen u. s. w. *R.*

Braunkalk s. **Bitterkalk.**

Braunkohle (*Lignite. — Brown-Coal*) nennen die Geognosten ganz im Allgemeinen diejenige, mehr oder weniger chemisch veränderte (der unterirdischen Humusgährung unterlegene) Holzfaser, die in den secundären Gebirgsformationen, welche die Schichten Grobkalk und Kreide (s. d. Art. **Gebirgsformation**) ausmachen, vergraben und also fossil sich vorfindet. Diese Braunkohle bildet bald mächtige Lager, bald nur einige Zoll dicke Schichten von, zwischen Sand und Thon vergrabenen, Stämmen, Zweigen und Blättern, denen selbst Früchte, unter anderen von Coniferen, Palmen, Amentaceen, Najadeen etc. beigemischt sind, und bald ist die Holzfaser dieser Vegetabilien nur wenig verändert, die die Lager erfüllenden Stämme etc. noch mit völliger Holzstructur versehen, welche sich auch noch über Tage hält; bald ist nur noch geringe Holztextur und geringer Zusammenhang vorhanden, über Tage Sprünge und Risse annehmend; bald ist jede Spur von organischem Gefüge verwischt und die Massen entweder erdig oder compact. Hiernach findet man von den älteren Mineralogen folgende Braunkohlenarten bezeichnet:

1) **Bituminöses Holz** (Holzige Braunkohle; Surturbrand. — *Lignite fibreux. — Fibrous Brown-Coal*). Massen mit unverkennbarer Holztextur, oft Stämme, Aeste und Wurzelstücke, an denen noch Rinde und Jahrringe sich wahrnehmen lassen; holz- bis schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1 — 1,38.

2) **Bastkohle.** Bastartige Massen von verworrenem, zartfaserigem Gefüge; elastisch-biegsam; schwarzbraun. Offenbar von Baumrinde abstammend.

3) **Nadelkohle** (*Lignite bacillaire*). Nadelförmige, mehre Zoll lange, oft in parallelen Richtungen zu gröfseren Massen verbundene Stücke; elastisch-biegsam; schwarzbraun.

4) **Blattkohle** (Papierkohle. — *Disodil*; *Houille papyracée*). Massen von sehr dünnschiefrigem (papierartigem) Gefüge; schwärzlichbraun; Bruch derb, zuweilen erdig und weich; specif. Gewicht = 1,14 — 1,25. Hinterlässt beim Verbrennen viel Asche.

5) **Gemeine Braunkohle.** Derbe Massen, die hin und wieder noch deutliche Holztextur zeigen; dunkel- bis schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1,28.

6) **Moorkohle** (Trapezoïdal-Braunkohle. — *Lignite terne — Moor- or trapezoedal Coal*). Derbe, an der Luft in Trapezoïdal-Stücke zerspringende Massen; schwärzlichbraun bis pechschwarz; Bruch eben; specif. Gewicht = 1,2 — 1,3.

7) **Pechkohle** (Gagat. — *Lignite piciforme; Jaget; Jet. — Pitsch Coal*) Derbe, fettglänzende Massen; sammt- bis pechschwarz; Bruch

Digitized by Google

grofsmuschelich; specif. Gewicht = 1,29—1,35. Verbrennt, ohne in Fluss zu kommen oder sich aufzublähen.

8) Erdige Braunkohle (Erdkohle. — *Lignite terreux.* — *Earth Coal*). Erdige oder leichtzerreibliche Massen; schwärzlichbraun oder nelken- bis umbrabraun (Cölnische Umbra).

9) Alaunerde (*Aluminite bitumineux.* — *Alum-Earth*). Derbe Massen von erdigem Bruche; schwärzlichbraun; specif. Gewicht = 1,2 bis 1,74 (s. d. Art. S. 166).

Die Braunkohlenarten, vorzüglich gemeine Braunkohle, bituminöses Holz und Moorkohle, kommen ziemlich allgemein verbreitet vor. So in Thüringen, Sachsen, Hessen, am Niederrhein, auf dem Westerwalde, Ireland (hier der sogenannte Suturbrand) etc. Bastkohle findet sich zu Ossenheim in der Wetterau; Nadelkohle zu Lobsann im Elsass; Blattkohle zu Rott bei Bonn; Umbra bei Cöln, und Disodil bei Mollini in Sicilien. Man benutzt die in einiger Mächtigkeit vorkommende Braunkohle als Brennmaterial. Ihres grofsen Gehalts an erdigen Beimengungen wegen, die selbst bei den besseren Sorten bis zu 18 Procent ansteigen, steht sie der Steinkohle sehr an Hitzkraft nach, und kann namentlich nicht zum Vercoaken und zu hüttenmännischen Zwecken benutzt werden. Die Pechkohle wurde früher zu Gegenständen des Schmucks verarbeitet. Die Umbra dient als braune Farbe und, wie man sagt, in Holland zum Versetzen des Schnupftabacks. *R.*

Braunkohlenkampfer [Bergtalg, Schererit (Stromeyer), Hatschetin (Conyhear), Naphthëin (Louberth u. Devaux), Ozokerit (Glerker)].

Formel: CH_4? (Macaire-Princep).

Zusammensetzung:

Kohlenstoff	73
Wasserstoff	25
	97

Sämmtliche unter den angeführten Namen beschriebene Naturproducte gehören der Kohlenformation an, sind dem äufsern Ansehen nach fettartige krystallinische Massen, die sich aber durch ihre Feuchtigkeit von dem eigentlichen Fette unterscheiden. Ursprünglich fand man eine Masse der Art in einem Braunkohlenwerke bei St. Gallen, der man den Namen Schererit gab. So wie sich dieselbe vorfindet, bildet sie weifse, durchscheinende, schwach perlmutterglänzende Zusammenhäufungen von Körnern und Blättchen, die zerreiblich und schwerer als Wasser sind. Bei 45° schmilzt dieselbe zu einem klaren, Fettflecken machenden Oel, welches beim Erkalten in Nadeln krystallisirt, was oft erst nach längerer Zeit, aber bei Erschütterung oder Berührung mit einem Glasstabe, ähnlich wie bei Schwefel und Phosphor, plötzlich eintritt. Bei einer über 100° liegenden Temperatur destillirt die Flüssigkeit unverändert über und sublimirt in Nadeln. Das Schererit ist schwer, selbst beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr nicht zersetzbar. Chlor wirkt heftig auf Schererit; bei der ersten Berührung wieder flüssig, absorbirt Chlor und gesteht in Folge dessen zu einer festen krystallinischen Masse, die leicht schmelzbar und im Weingeist löslich, nicht sublimirt, sondern bei höheren Temperaturen sich zersetzt. — Salpetersäure ist von geringer Wirkung, dagegen löst Schwefelsäure diesen Körper leicht, wahrscheinlich unter Zersetzung — In Weingeist sich lösend, widersteht er

Digitized by Google

dem Wasser, der Kalilauge und Essigsäure. Fette verhalten sich gegen ihn wie Weingeist (Stromeyer). — Der Bergtalg von Merthyr-Dydwill (Hatschetin) und der von Erch-Fyne scheinen mit dem Schererit identisch zu seyn, indessen wurde der Schmelzpunkt des erstern bei + 76,6 beobachtet, während dagegen der letztere bei + 47° schmilzt und bei + 143° flüchtig wird, was mit dem Schererit nahe übereinkommt. Häufig finden sich Cygnitstücke, welche, von Bergtalg durchdrungen, denselben an Alkohol leicht abgeben.

Das Napthëin, im Dep. Marne et Loire zwischen Kalkspathkrystallen vorkommend, ist den anderen Bergtalgarten ähnlich, weniger consistent, nach Naphta riechend und höchst wahrscheinlich Bergtalg mit Naphta und einer Eisenoxydulverbindung verunreinigt.

Das Idrialin, bei Idria mit Lebererzen vorkommend, muss, sowie die nachfolgende Art, als vom Bergtalg verschieden angesehen werden. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwerlöslich in Alkohol und nur in heifsem Terpentinöl löslich, woraus es krystallisirt erhalten wird; nahe über seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich und ist mithin nicht sublimirbar. Nach Dumas enthält es 94,9 Kohlenstoff und 5,1 Wasserstoff, was C_3H_2 entspricht.

Noch mehr weicht der Ozokerit in seinen Eigenschaften von den erstbeschriebenen Bergtalgen ab und ist äufserlich, sowie jene dem Talg, mehr dem Wachse ähnlich, knetbar, dunkelgelb und durchscheinend. Sp. Gew. = 0,946 bei 20°,5 (Malaguti). Sein Schmelzpunkt liegt bei 84° und bei 400° kömmt er ins Sieden. Am leichtesten löst er sich in fetten Oelen, schwer in Weingeist, Aether und gar nicht in Wasser. Bei Clanik in der Moldau wird er zu Lichtern verwendet, wo er derb in Massen vorkommt. Von Chlor- und Schwefelsäure wird er zerlegt. Nach Malaguti ist er ein Gemenge mehrerer Verbindungen, welche alle 85,8 Kohlenstoff und 13,95 Wasserstoff enthalten, mithin isomer sind.

Trommsdorff beschrieb einen Bergtalg, der sich in einem Torflager vorfindet, krystallinisch, fettig sich anfühlend. Es schmilzt derselbe erst bei 107,5° bei einem specif. Gewicht von 0,88, ist in Aether leichtlöslich und enthält 92,43 Kohlenstoff und 7,57 Wasserstoff. *J. L.*

Braun-Menakerz s. Titanit.

Braunspath s. Bitterkalk.

Braunstein (Glasmacherseife, *savon de verrerie*, *Glasmackersoap*), ein Mineral des Handels von oft sehr verschiedener chemischer Natur. Gewöhnlich versteht der Chemiker darunter Manganüberoxyd (*Peroxide de Manganèse*) = MnO_2; der Bergmann fördert aber unter dem Namen Braunstein fast sämmtliche natürliche Oxyde des Mangans, selten für sich oder ausgehalten, meist, aus mineralogischer Unkenntniss oder Gewinnsucht, indem sich dieselben in einer und derselben Grube finden, im Gemenge mit einander, nämlich:

1) Pyrolusit (wahrer Braunstein, Graubraunsteinerz, z. Th. *Manganèse oxydé metalloide*, z. Th. *Grey oxyde of Manganèse*. = MnO_2.

2) Braunit (Brachytypes Manganerz, *Braunite*) = Mn_2O_3.

3) Manganit (Graubraunsteinerz, z. Th. Wad, *Manganèse oxydé hydraté*, *Acerdèse*) = $Mn_2O_3 + H_2O$.

4) Hausmannit (Schwarzmanganerz, pyramidales Manganerz,

Digitized by Google

Oxyde Manganèse pyramidale, Black-Manganese-Ore) = MnO, Mn_2O_3.

5) Psilomelan (Schwarzeisenstein, *Manganèse oxydé barytifère*) = $3BaO, 4Mn_2O_3, 6H_2O$.

Wir wollen hier erst die mineralogischen Unterschiede dieser verschiedenen Mineralien anführen, und dann bei der Anwendung des Braunsteins, die stets chemisch ist, nachweisen, wie derselbe auf seine chemische Natur zu prüfen ist.

Der Pyrolusit (von *πυρ*, Feuer, und *λυσις*, Zersetzung) hat metallischen Glanz, ist dunkel eisenschwarz von Farbe und liefert, mit einer Feile angestrichen, ein rein schwarzes Strichpulver. Er ist nicht so hart als Kalkspath und färbt auf Papier ziemlich leicht ab. Specif. Gewicht = 4,82 bis 4,94. Er ist selten krystallisirt in geraden rhombischen Säulen von 86°,20′ und 93°,40′ Neigung der Seitenflächen. Diese Säulen sind niedrig und an den spitzen Ecken und den stumpfen Seitenkanten mit Abstumpfungsflächen versehen; meist nadelförmig und spiefsig. Oft findet er sich massig in stängliger, faseriger und strahliger, seltner körniger Zusammensetzung, zuweilen in nierenförmigen und tropfsteinartigen Gestalten. Die Krystalle zeigen natürliche Spaltbarkeit, parallel den Seitenflächen der Säule; sonst ist der Bruch uneben. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird aber braunroth in starkem Reductionsfeuer. Mit Boraxglas schmilzt er leicht unter starkem Aufschäumen. — Der Pyrolusit findet sich auf Gängen in Porphyr von Manganit, Psilomelan und anderen Manganerzen, Brauneisenstein, Schwerspath, Kalk- und Flussspath begleitet: zu Oehrenstock bei Ilmenau, bei Saalfeld und anderen Orten Thüringens; dann auch in nicht zuverlässig bezeichneten Gebirgen (im Todtliegenden, Grauwacke u. s. w.), zu Crettnick bei Saarbrücken, zu Ilefeld am Harz, im Siegenschen, Böhmen, Mähren, Siebenbürgen, Frankreich, England u. s. w.

Der Braunit hat halbmetallischen (diamantartigen) Glanz, ist dunkel schwarzbraun von Farbe und liefert ein gleichgefärbtes Strichpulver. Er ist härter als Feldspath und schmutzt daher nicht auf Papier ab. Specif. Gew. = 4,818. Er findet sich meist in kleinen Krystallen, die einem Quadrat-Octaëder von 109° 50′ und 108° 39′ Neigung der Flächen entsprechen; dann auch massig und von fasrigblättrigem und körnigem oder erdigem Gefüge. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird rothbraun, mit Boraxglas zeigt er schwaches Aufschäumen. Als Fundorte werden bezeichnet: Oehrenstock bei Ilmenau, Friedrichsrode, Elgersburg u. a. O. in Thüringen, Leimbach im Mansfeldsichen, Wunsiedel bei Baireuth, St. Marcel in Piemont u. s. w.

Der Manganit hat metallischen Glanz, ist stahlgrau bis eisenschwarz von Farbe; das Strichpulver ist aber dunkelbraun: er ritzt den Flussspath, ist also härter als dieser und färbt nicht auf Papier ab. Specif. Gew. = 4,312. Er erscheint häufig in langen, säuligen Krystallen, die einer geraden rhombischen Säule von 99° 41′ und 80° 19′ Neigung der Seitenflächen angehören, und nach der kleinen Diagonale leicht spaltbar, meist aber der Länge nach gestreift, nadelförmig und zu Büscheln und Drusen verbunden sind. Dann massig mit stängligem, blättrigem, fasrigem, strahligfasrigem, körnigem, derbem und erdigem Gefüge; zuweilen mit kugeliger oder tropfsteinähnlicher Aufsenfläche. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, wird aber rothbraun im Reductionsfeuer, mit Boraxglas schwach aufschäumend; im Kölbchen Wasser gebend.

Er findet sich, mit Pyrolusit und anderen Manganerzen, in Gängen

Digitized by Google

auf Porphyr, von Schwerspath und Kalkspath begleitet: zu Ilefeld am Harz, Ochrenstock bei Ilmenau, Eibenstock, Platten und Schwarzenberg im Erzgebirge, Arnsberg, la Romanèche in Frankreich, Graham in Aberdeenshire, Christiansand in Norwegen u. s. w.

Der Hausmannit hat halbmetallischen (diamantartigen) Glanz, ist bräunlichschwarz von Farbe und liefert ein kastanienbraunes Strichpulver. Er ist härter als Flussspath, färbt nicht ab; Specif. Gew. = 4,722 Die Krystalle gehören einem spitzen Quadrat-Octaëder von 117° 54′ und 105° 75′ Neigung der Flächen an, die parallel dem Rande und den Flächen des Octaëders schwierig spaltbar sind. Der Bruch ist sonst uneben. Auch findet er sich massig mit stängligem, blättrigem, körnigderbem und erdigem Gefüge. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar und unveränderlich in seiner Farbe; mit Boraxglas nicht aufschäumend. Er ist im Ganzen viel seltner als die vorhergehenden Manganerze. Auf einem Gange in Porphyr zu Ilefeld am Harz kam er früher vor; angeblich auch zu St. Marcel in Piemont, Johann Georgenstadt in Sachsen u. s. w.

Der Psilomelan ist nur schimmernd und matt von Glanz, bläulich schwarz bis stahlgrau von Farbe; das Strichpulver ist schwarz. Er ist etwas härter als Flussspath, schmutzt daher nicht ab; Specif. Gew. = 4,145. Er kommt nicht krystallisirt, sondern nur in stalaktitischen, trauben-, nieren-, kolben-, röhren- und staudenförmigen Massen von meist derbem, selten körnigem Gefüge vor. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, braunroth werdend, mit Boraxglas lebhaft aufschäumend. Die mittelst Salzsäure davon gewonnene Lösung liefert mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze versetzt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Man findet ihn selten für sich, sondern meist von Pyrolusit begleitet und mit ihm in Lagen wechselnd oder regellos damit vermengt: so zu Hollerter-Zug auf dem Westerwalde, zu Eiserfeld u. a. O im Siegenschen, Schmalkalden in Hessen, Arzberg im Baireuthischen, Brotteroda und Ilmenau in Thüringen, Langenberg in Sachsen, Schwarzenthal in Böhmen, Neukirchen und Conradswaldau in Schlesien, in Steyermark, Ungarn, Cornwall, la Romanèche in Frankreich u. s. w.

Turner (*Poggend. Annal. XIV*, 197) hat sich mit der chemischen Untersuchung dieser Manganerze beschäftigt und wollen wir die von ihm gegebenen Analysen in folgender Tabelle zusammenstellen.

Rothes Manganoxyd = Mn_2O_3 —	Pyrolusit.	Braunit.	Manganit.	Hausmannit.	Psilomelan.
Sauerstoff	86,055	93,484	86,850	98,098	69,795
Baryt	11,780	3,307	3,050	0,215	7,364
Wasser	0,532	2,260	— —	0,111	16,365
Kieselerde	1,120	0,949	10,000	0,435	6,216
	0,513	Spuren	— —	0,337	0,260
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Da Turner seine Arbeit (a. a. O.) in Gesellschaft eines ausgezeichneten Mineralogen (des Herrn Haidinger) ausführte, so darf kein Zweifel darin obwalten, dass die betreffenden Mineralien mineralogisch richtig bestimmt waren, und dass also oben angegebene chemische Formeln den durch die mineralogische Beschreibung bezeichneten Mineralien angehören. In der Glühhitze entwickeln diese Manganerze den

Digitized by Google

Sauerstoff, den sie über das rothe Oxyd enthalten, d. h. sie zerlegen sich in Sauerstoffgas und Manganoxyd. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erhitzt, zersetzen sie sich zu schwefelsaurem Manganoxydul und entweichendem Sauerstoffgas. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, verwandeln sie sich in Einfachchlormangan, indem der dadurch abgeschiedene Sauerstoff den Wasserstoff des Chlorwasserstoffs oxydirt und in dem Maafse Chlor frei wird, als sie mehr Sauerstoff als Manganoxydul enthalten. Aehnlich wirken sie auf andere oxydirbare Körper, verwandeln, namentlich in der Hitze, Eisenoxydul in Eisenoxyd, oxydiren den Kohlenstoff u. s. w.

Der Braunstein wird vorzüglich zur Darstellung von Sauerstoff und Chlorgas verbraucht. Aufserdem aber zum Zusatz bei den Glassätzen, um vorhandenes Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, Kohlentheile zu entfernen und das Glas also dadurch zu entfärben (daher der Name Glasmacherseife), und ferner, um eine schwarze Glasur auf Töpferzeug oder eine violette (Amethist-) Farbe auf irdenen Waaren zu erhalten. In den meisten dieser Fälle zeichnet sich der Pyrolusit seines gröfseren Sauerstoffgehaltes wegen am vortheilhaftesten aus, in keinem ist er von Nachtheil, daher er allein als der ächte Braunstein anzusehen ist. Kämen nun diese verschiedenen Manganerze unvermischt unter dem Namen Braunstein im Handel vor, so würde es leicht seyn, stets den ächten an seinen mineralogischen Eigenschaften erkennen zu können. Auf der Grube selbst aber hat schon eine absichtliche Mischung der mit einander brechenden Erze statt, wie wohl unterrichtete Grubenbesitzer auch den Pyrolusit für sich aushalten und ihn unter dem Namen Braunstein-Stuff zu höheren Preisen in den Handel bringen. Am gewöhnlichsten ist die Vermischung mit Psilomelan und Manganit, welche beide zuweilen auch für sich allein als Braunstein in den Handel kommen. Seltener sind Beimischungen von Braunit und Hausmannit. Aufserdem enthält aber selbst der ausgehaltene Pyrolusit noch Baryt, Schwerspath und andere beibrechende Gang- und Gesteinarten. Es geht hieraus hervor, dass vorzüglich bei der Anwendung zur Darstellung von Chlor der Braunstein genau untersucht werden muss. Zunächst müssen Fabrikanten dafür sorgen, so viel als möglich unvermischten Pyrolusit (Stuffbraunstein) im nicht pulverisirten Zustande zu erhalten. Alsdann ist neben der mineralogischen Ueberzeugung, dass die Stücke wirklich Pyrolusit sind, noch zu untersuchen, wie grofs der Gehalt an erdigen Beimischungen ist) was dadurch geschieht, dass man ein Fass voll davon gröblich zermahlen lässt und eine Probe davon der chemischen Untersuchung unterwirft), um nicht zu viel Säure und Kochsalz damit zu vermischen. Hat man es aber, wie dies gewöhnlich der Fall ist, mit vermischtem Braunstein zu thun, so bleibt nur übrig, nachdem er fassweise gut gemischt ist, direct die chemische Probe damit vorzunehmen. Mit dieser unerlässlichen chemischen Prüfung des Braunsteins haben sich besonders Turner (a. a. O.), Berthier (*Annales de Chim. et Phys. LI, p.* 79), Duflos (*Neue Jahrbücher der Chem. und Physik IV, p.* 81), Zenneck (*Erdmanns Journ. Bd.* 18. *p.* 75), und vorzüglich Gay-Lussac (s. Chlorometrie) beschäftigt. Turner giebt an, den Braunstein mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zu behandeln, das davon sich entbindende Chlor in Wasser in einer umgestülpten schmalen Glocke aufzusammeln und darauf zu bestimmen, wie viel von einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von bestimmtem Salzgehalt, zersetzt wird,

Digitized by Google

um allen Chlorgeruch wegzunehmen. Aus der verbrauchten Menge der Salzlösung schliefst man auf den Chlorgehalt der Flüssigkeit. Die Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul muss zuvor mit reinem und mineralogisch bestimmtem Pyrolusit graduirt seyn. Duflos fängt auf ähnliche Weise das, sich aus einer gegebenen Menge mit Salzsäure behandelten Braunsteins entbindende, Chlor in Wasser auf, und giefst zu dem so gewonnenen wässerigen Chlor so lange eine Flüssigkeit, die auf 12 C. Z. 120 Gr. krystallisirtes Chlorbarium enthält und mit schwefeliger Säure gesättigt ist, als noch Bildung von schwefelsaurem Baryt statt hat. Je mehr von der Flüssigkeit verbraucht worden, desto sauerstoffreicher muss der Braunstein seyn, und entsprechen namentlich 4½ C. Z. der Probeflüssigkeit 16 Gran reinen Manganüberoxyds. — Zenneck zerlegt eine gegebene Menge Braunstein ebenfalls durch Salzsäure, fängt das Chlor davon über einer gesättigten Kochsalzlösung auf und bestimmt dessen Volumens-Menge. 91,8 C. Z. bei 10° R. und 28 P. Z. Barometerstand entsprechen 100 Gran reinstem Manganüberoxyds. Auch leitet Zenneck das Chlor in einen Ueberschuss von verdünntem wässerigen Ammoniak und schliefst aus der dabei freiwerdenden Menge Stickstoffgas auf die Menge des Chlors. 0,3 C. Z. Stickstoffgas entsprechen 1 Proc. Sauerstoff im Braunstein. — Berthier zerreibt 1 Thl. des gegebenen Braunsteins und kocht ihn mit 5 Thln. krystallisirter Kleesäure und Wasser, wobei sich 1 Thl. der letztern auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs im Oxyde zu Kohlensäure oxydirt, die er in Barytwasser leitet. Von dem dadurch gefällten kohlensauren Baryt entsprechen 24,66 Thl. einem Thl. Sauerstoff im Braunstein.

Diese mehr oder weniger umständlichen Untersuchungsarten passen sämmtlich nur für mit erdigen Stoffen nicht verunreinigte Manganerze, und haben daher für die praktischen Chemiker wenig oder gar keinen Werth. Denn nicht allein die Sauerstoffmenge, die im Braunstein wirksam ist, ist für die Anwendung wichtig, sondern vorzüglich auch die Säuremenge, die nöthig ist, um diesen Sauerstoff wirksam auftreten zu lassen; so enthält ein Gemenge von 88,34 Manganit und 21,84 Pyrolusit so viel wirksamen Sauerstoff, und giebt so viel freies Chlor, wie ein Gemisch von 65,51 Pyrolusit mit 44,67 von Säuren nicht zersetzbaren erdigen Stoffen, während ersteres Gemenge beinahe noch einmal so viel Säure zur Zersetzung erfordert, als das letztere. $2 (Mn_2O_3 + H_2O) + MnO_2 + 5 SO_3$ geben so viel Sauerstoff, oder für die entsprechende Menge Salzsäure, so viel Chlor, wie $3 MnO_2$ mit 40 Proc. erdiger Beimischung und mit $3 SO_3$.

Das zweckdienlichste Verfahren, den Braunstein chemisch zu prüfen, scheint daher das zu seyn, dass man: 1) mittelst des Gay-Lussac'schen Chlorometers (s. Art. Bleichkalk) bestimmt, wie viel Chlor aus einer gegebenen Menge zu erhalten ist, und 2) wie viel Säure zu seiner Zersetzung erforderlich ist. Zu dem Ende wägt man 3,909 Grammen des gegebenen Braunsteins genau ab, übergiefst ihn mit Salzsäure, deren Säuregehalt man genau ermittelt hat und nicht über 18 Proc. geht (wovon man 60 bis 80 Grammen nöthig hat, wenn die Säure 18 bis 16 Proc. wasserfreie Säure enthält), in einem passenden Kolben, versieht denselben mit einem Gasleitungsrohr, erwärmt nach und nach bis zum Kochen und leitet das freiwerdende Chlor in ¾ Liter schwacher Kalkmilch unter den beim Bleichkalk angegebenen Vorsichtsmafsregeln. Nachdem aller Braunstein zersetzt und gelöst worden, ergänzt man die Kalkmilch mit reinem

Digitized by Google

Wasser, bis ihr Volumen genau 1 Liter beträgt, und untersucht sie jetzt vermittelst der chlorometrischen Flüssigkeit auf ihren Chlorgehalt. Zeigt sich der von 3,909 Grammen Braunstein gewonnene flüssige Bleichkalk 100grädig, so hat man es mit wirklichem, auch von erdigen Beimischungen freien Pyrolusit zu thun; in jedem andern Falle muss zur folgenden zweiten Probe geschritten werden. Hierzu ist eine Salzsäure nöthig, deren Gehalt an wasserfreier Salzsäure genau ermittelt ist, welches am einfachsten auf folgende Weise ausgeführt werden kann. Reine Salzsäure verdünnt man so lange mit reinem Wasser, bis sie 10 bis 12° Baumé zeigt oder ein spec. Gewicht = 1,07 bis 1,09 erlangt hat. Hiervon wägt man genau 10 Grammen ab, verdünnt sie mit einer gleichen Menge Wassers und wirft ein genau abgewogenes Stück festen Kalkspaths oder carrarischen Marmors von ungefähr 8 bis 10 Grammen hinein. Unter Bildung von sich lösendem Chlorcalcium erfolgt schwaches Aufbrausen von entweichender Kohlensäure; nachdem dieses vorüber und die Säure völlig vom Kalk neutralisirt worden ist, gießt man die Lösung vom zurückgebliebenen Kalksteinstück ab, bringt dieses auf ein Filter, wäscht es mit reinem Wasser ab, trocknet und wägt es. 5,058 Grammen Gewichtsverlust am Marmorstück entsprechen genau 3,64 Gewichtstheilen wasserfreier Säure. Hat man z. B. ein Kalksteinstück von 8,5 Grammen in 10 Grammen der Säure, die mit 10 Grammen Wasser verdünnt war, gebracht, und hat dasselbe nach der Sättigung der Säure noch ein Gewicht von 6,0 Grammen, d. h. hat es einen Gewichtsverlust von 2,5 Grammen erfahren, so ist

$$5{,}058 : 2{,}5 = 3{,}64 : 1{,}798,$$

und also in den 10 Grammen der gegebenen Säure 1,798 Grm. wasserfreier Säure, oder in 100 Grm. 17,98 Grm. enthalten. Sind nun mit 60 Grm. einer so bestimmten Säure 3,909 Grm. Braunstein behandelt worden, und hat man den davon erhaltenen Bleichkalk z. B. 59,8 grädig gefunden, so wirft man in den Rückstand des Kolbens ein Stück Marmor von 15 Grm. und lässt dasselbe so lange darin, bis alle freie Säure neutralisirt ist. Es ist begreiflich, dass die Säure, die zu Chlor zersetzt worden, welches letztere theils mit Mangan verbunden, theils als freies Chlor entwichen ist, jetzt nicht mehr auf den Kalk einwirken kann. Sämmtliche 60 Grm. Säure würden nämlich, da

$$10 : 60 = 2{,}5 : 15$$

sämmtlichen Kalkstein lösen; blieb aber ein Rückstand, so entspricht dieser der Menge der zersetzten oder gebundenen Säure. Das rückständige Stück Kalkstein wiege 7,25 Grm., so sind 7,75 davon durch die überschüssige Säure zersetzt worden; da aber in 60 Grm. Säure (von 17,98 Proc. Gehalt an wasserfreier Säure) 10,788 wasserfreie Säure enthalten sind und 7,75 kohlensaurer Kalk 5,577 wasserfreie Säure zersetzen, so sind 10,788 — 5,577 = 5,211 Grm. wasserfreier Säure zersetzt worden. Bester Braunstein würde zwar 6,52 wasserfreie Säure zersetzt, dagegen 100grädigen Bleichkalk geliefert haben. In Wahrheit verhält sich also der gegebene Braunstein zu dem reinen und echten (dem Pyrolusit), wie 59,8 : 100, was die Chlormenge betrifft, die er geben kann, hinsichtlich der verbrauchten Säure aber wie 6,52 : 5,211. Die Anwendung hiervon ist nun folgende:

Um 100 Liter Chlorgas aus bestem Braunstein darzustellen, sind 390,9 Grm. nöthig und werden dazu 652 Grm. Salzsäure erfordert; um

Digitized by Google

mittelst des untersuchten Braunsteins aber 100 Liter Chlorgas zu entwickeln, sind nöthig, da

$$59{,}8 : 100 = 390{,}9 : 653{,}7$$

653,7 Grammen, und bedarf man dazu, da

$$390{,}9 : 521{,}1 = 653{,}7 : 871{,}5$$

871,5 Grammen wasserfreier Salzsäure. Da 2 Liter Chlorgas stets 1 Liter Sauerstoffgas entsprechen, so ist aus der Menge Chlor auch die Menge des Sauerstoffes gegeben, die der Braunstein bei Behandlung mit Schwefelsäurehydrat liefern würde. Da aber beim Glühen 2 $Mn O_2$ sich in $Mn_2 O_3 + O$ zerlegen, so lässt sich aus obigem Versuche nicht unmittelbar bestimmen, wie viel Sauerstoff ein gegebener Braunstein beim Glühen abgeben wird, und ist darüber ein besonderer Versuch anzustellen; hingegen lässt sich aus obigem Resultate ferner bestimmen, wie viel Kochsalz und Schwefelsäure zu einer gegebenen Menge des untersuchten Braunsteins anzuwenden sind. Die Menge des anzuwendenden Kochsalzes muss sich nämlich immer nach der Menge Chlor richten, die durch den Braunstein gewonnen werden kann. Geben nämlich 390,9 Grm. Braunstein 59,8 Liter Chlorgas, so sind dazu, da 1 Liter Chlorgas von 0° R. und 0,76 Druck 3,17017 Grm. wiegt und so viel Chlor in 5,683 Grm. Kochsalz enthalten ist, $59{,}8 \times 5{,}683 = 339{,}84$ Grm. erforderlich. Die Menge Schwefelsäure, die zur Zersetzung nöthig ist, berechnet man aus der zersetzten Salzsäure und dem freigewordenen Chlor; 390,9 Grm. des untersuchten Braunsteins z. B. zersetzten 521,1 Grm. wasserfreier Salzsäure; davon fielen 59,8 Liter Chlor ab, welche, da ein Liter Chlor 3,26 Grm. wasserfreier Salzsäure entspricht, $59{,}8 \times 3{,}26 = 194{,}94$ Grm. erfordern; es ist somit das Chlor von $521{,}1 - 194{,}94 = 326{,}16$ Grm. Säure vom Mangan gebunden worden, und davon entsprechen 36,4 Grm. 49 Grm. Schwefelsäurehydrat, folglich

$$(36{,}4 : 326{,}16 = 49 : 439{,}1)$$

sind 439,1 Grm. Schwefelsäurehydrat zu obiger Menge Braunstein nöthig, wozu noch die Menge zu rechnen, die für die Zerlegung des Kochsalzes erforderlich ist, nämlich:

$$58{,}67 : 339{,}84 = 2 \times 49 : 567{,}8$$

567,8 Grammen zusammen also $439{,}1 + 567{,}8 = 1006{,}9$ Grm. Nach dem Obigen sind also 390,9 Grm. des untersuchten Braunsteins mit 339,84 Grm. Kochsalz zu mischen und das Gemisch durch 1006,9 Schwefelsäurehydrat (mit der nöthigen Menge Wasser verdünnt) zu zersetzen.

Will man statt Kochsalz Salzsäure zur Darstellung von Chlor verwenden, so bestimmt man das specif. Gew. derselben und daraus den Gehalt an wasserfreier Salzsäure. Es entspricht jedes Liter Chlorgas, die 390,9 Grm. Braunstein nach obigen Prüfungsverfahren geben, 3,257 Grm. wasserfreier Salzsäure. Zu obigem Braunstein, wovon 390,9 Grm. 59,8 Liter Chlorgas gaben, sind also $59{,}8 \times 3{,}257 = 194{,}769$ wasserfreie Salzsäure erforderlich. Hat man eine Salzsäure von 22° B. oder 1,21 specif. Gew., so enthalten 100 Grm. davon 42,43 Grm. wasserfreier Säure, daher, indem

$$42{,}43 : 194{,}769 = 100 : 459{,}03$$

459,03 der concentrirten Säure zu der Menge des untersuchten Braunsteins nöthig sind, vorausgesetzt, dass man diese Säure mit der obenberechneten Menge Schwefelsäurehydrats, das zuvor mit seiner doppelten Menge Wasser verdünnt wurde, versetzt hat, nämlich mit 439,1 Grm. Soll der Braunstein blofs mit Salzsäure zersetzt werden, so muss dazu so

Digitized by Google

viel genommen werden, als zum freiwerdenden Chlor nöthig und eben berechnet worden ist, und aufserdem noch das Quantum, welches der Schwefelsäure entspricht, wie oben schon ausgeführt worden ist.

Die angeführten Untersuchungen sind keineswegs schwierig und weitläufig, und die darauf sich stützende Rechnung noch leichter auszuführen; ferner ist es dabei gleichgültig, ob der Braunstein erdige Beimischungen, kohlensauren Kalk, Baryt, Chlor oder Fluorverbindungen u. s. w. enthält. Eine Mischung von mehreren Fässern auf einmal erfordert nur eine genaue Untersuchung, die alsdann für längere Zeit, bis zur Consumtion der Mischung nicht wiederholt zu werden braucht. Versäumt es der Chlorfabrikant, den Braunsteinsorten diese Aufmerksamkeit zu widmen, so wird er nicht nur allein nie auf zuverlässige Resultate zählen können, sondern oft auch Gefahr laufen, statt Chlor Salzsäure zu erhalten; und solchen Versäumnissen (meist wohl aus Unkenntniss) ist es zuzuschreiben, wenn das Bleichen mit Chlor missglückt und deshalb noch immer im Misskredite beim Publikum steht. *M.*

Braunstein, piemontesischer, s. Epidot.

Braunsteinblende s. Manganglanz.

Braunsteinkies s. Manganglanz.

Braunsteinschaum s. Wad.

Brechweinstein,

weinsaures Antimonoxyd-Kali; *tartras stibico kalicus; tartarus stibiatus; émétique.* Entdeckt von Mynsicht 1631, zuerst untersucht von Wallquist. Formel: $\dot{T}, Sb_2O_3, KO+2aq.$

Zusammensetzung:

		In 100 Theilen.
1 At. Weinsäure . .	1661,4 . . .	37,85
1 At. Kali	589,9 . . .	13,44
1 At. Antimonoxyd . .	1912,9 . . .	43,58
1 At. kryst. Brechweinstein	4389,1 . . .	100,00
oder:		
1 At. wasserfr. Brechweinst.	4164,2 . . .	94,88
2 At. Wasser	224,9 . . .	5,12
1 At. kryst. Brechweinstein	4389,1 . . .	100,00

Eigenschaften. Der Brechweinstein ist in Wasser löslich und zwar, nach Brandes bei 7° R. in 18,994 Theilen, bei 17° in 12,658 Thln., bei 25° in 8,256 Thln., bei 30° in 7,092 Thln., bei 48° in 5,600 Thln., bei 50° in 4,830 Thln., bei 60° in 3,210 Thln., bei 70° in 3,020 Thln., bei 80° in 2,780 Thln. Eine kochendheifse Auflösung, bis zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, giebt demnach nahe $^6/_7$ ihres anfänglichen Gehaltes an Brechweinstein in Krystallen ab; es erscheinen dieselben scharfausgebildet, farblos und anfangs von vollkommner Durchsichtigkeit, welche an der Luft sehr bald durch oberflächliche Verwitterung verschwindet, so dass das Salz dadurch porcellanartig wird, ohne seinen Zusammenhang einzubüfsen. Die Form der Krystalle ist eine Combination der rectangulären Säule mit einem Octaëder, dessen Flächen über die der ersteren meist sehr überwiegend sind. Nach Bernhardi ist die Grundgestalt ein rhombisches Octaëder. Auf die Zunge gebracht, erregt der Brechweinstein anfangs einen eigenthümlich süfslichen, dann einen widrig-metallischen Geschmack und hinterlässt eine ziemlich anhaltende,

Digitized by Google

unangenehm kratzende Empfindung im Schlunde. Lackmus wird davon geröthet. Von besonderm Interesse ist das Verhalten dieses Salzes bei höheren Temperaturen. Die Krystalle enthalten nach den Versuchen von Wallquist, Dulk und Brandes 12 At. Wasserstoff, wovon 8 der trocknen Weinsäure und 4 dem Krystallwasser angehören. Vier Atom Wasserstoff entweichen in der Form von Krystallwasser bei 100° vollständig, und das rückständige trockne Salz enthält noch 8 At. Wasserstoff. Treibt man die Erhitzung weiter, so tritt bei 300° eine sehr merkwürdige Erscheinung ein. Bei dieser Temperatur nämlich giebt das Salz von neuem Wasser ab und zwar 5,46 Proc. oder 2 At., ohne dass dabei ein Verbrennen oder auch nur die mindeste Veränderung der weifsen Farbe statt hat. Bei 300° getrocknet, kann das rückständige Salz mithin nur noch 4 At. Wasserstoff enthalten, also nur halb so viel, als die trockne Weinsäure voraussetzt, wie folgendes Schema versinnlichen mag:

Brechweinsteinkrystalle	$= C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO + 2H_2O$
	$- 2H_2O$
Bei 100° getrocknet	$C_8H_8O_{10}, Sb_2O_3, KO$
	$-H_4O_2$
Bei 300°	$C_8H_4O_8, Sb_2O_3, KO$

Durch die Verbrennung des auf 300° erhitzten Salzes ergaben sich 0,67 Proc. Wasserstoff, was 4 Atomen (0,64 Proc.) entspricht. Da man die trockne Weinsäure in Folge ihres übrigen Verhaltens als nach der Formel $C_8H_8O_{10}$ zusammengesetzt betrachten muss, so kann mithin eine Verbindung, worin nur 4 At. Wasserstoff sind, keine Weinsäure mehr enthalten und das Salz selbst muss bei 300° aufgehört haben, ein weinsaures zu seyn. Schwierig ist die Entscheidung der Frage, wessen Ursprungs der Sauerstoff der beiden, bei 300° auftretenden, Atome Wasser seyn mag. Die Annahme, als ob das Wasser als solches fertig gebildet vorhanden und darnach die bisherige, aus dem Verhalten ihrer Verbindungen gefolgerte, Ansicht über die Constitution der Weinsäure unrichtig wäre, ist unstatthaft wegen der Inconsequenzen, zu welchen sie unvermeidlich führt. Es kann mithin das auftretende Wasser nicht wohl anders, als auf Kosten des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Säure oder auf Kosten des Wasserstoffs der Säure und einer Portion Sauerstoff aus einer der Basen, nämlich des Antimonoxyds, eines Oxyds, welches 2 At. Sauerstoff mehr enthält, als die übrigen in den weinsauren Salzen, erklärt werden. Denn bezeichnet man die Zusammensetzung des Weinsteins mit $C_8H_8O_{10} + \frac{K}{H_2} + O_2$, so würden darin, um Brechweinstein zu bilden, 2 Atome Wasserstoff, Atom für Atom durch 2 Atome Antimonmetall ersetzt, aber für das eine Atom Sauerstoff, welches als Wasser abgeht, 3 neue Atome in der Form von Antimonoxyd zugeführt; also ist im Ganzen die neue Verbindung (der Brechweinstein) gegen die ursprüngliche (den Weinstein) um 2 Atome Sauerstoff nach der Formel $(C_8H_8O_{10} + \frac{K}{Sb_2} + O_2) + O_2$ bereichert, von welchen das Erscheinen von Wasser bei 300° demnach wahrscheinlich abhängt. Die Ansicht, dass das bei 300° aus dem Brechweinstein austretende Wasser auf Kosten einer partiellen Reduction des Antimonoxyds gebildet werde, hatte viele Wahrscheinlichkeiten für sich, bis neuerdings Soubeiran an der Dop-

Digitized by Google

pelverbindung, welche der Weinstein mit Borsäure bildet, ein ganz gleiches Verhalten in der Hitze beobachtete; auch aus dieser Verbindung treten in höherer Temperatur zwei Atome Wasser aus, die, da man keine Reduction der Borsäure hier annehmen kann, auf Kosten der Elemente der Weinsäure gebildet werden müssen. Welche Ansicht man darüber auch haben mag, soviel ist gewiss, Brechweinstein und Borsäure-Weinstein enthalten bei 100° getrocknet 2 Atome Sauerstoff mehr, als die andern neutralen weinsauren Salze, und werden in Beziehung auf ihren Sauerstoffgehalt diesen gleich, wenn beide auf 300° erhitzt werden. Der Brechweinstein ist ein basisches Salz oder auch eine Verbindung von neutralem weinsaurem Kali mit basisch weinsaurem Antimonoxyd, insofern die Weinsäure jederzeit nur 2 At. Sauerstoff in den Basen der neutralen Salze voraussetzt. — Wird die bei 300° zurückbleibende Verbindung ($C_8H_4O_8$, Sb_2O_3, KO) in Wasser gebracht, so nimmt sie davon soviel auf, als erforderlich ist, um wieder $C_8H_8O_{10}$, Sb_2O_3, KO zu bilden.

Eine Auflösung von Brechweinstein röthet Lackmus und wird von Alkohol vollkommen niedergeschlagen. Bei der Glühhitze in verschlossenen Gefäfsen trocken erhitzt, zerlegt er sich vollkommen unter Hinterlassung von Antimon-Kalium. — Die stärkeren Mineralsäuren schlagen aus der concentrirten wässrigen Lösung basisch schwefel- etc. saures Antimonoxyd mit basisch weinsaurem Antimonoxyd nieder, indem neutrales weinsaures Antimonoxyd-Kali gelöst bleibt. Kohlensaure Alkalien bewirken erst nach einiger Zeit, Kalkwasser sogleich eine Fällung. Schwefelwasserstoff fällt Antimonsulfürhydrat und Weinstein. Weinsäurelösung vermag eine beträchtlich gröfsere Menge Brechweinstein aufzunehmen, als blofses Wasser; er nimmt dabei ein zweites Atom Säure auf und verwandelt sich in neutrales weinsaures Antimonoxyd-Kali: $2\,\overline{T}$, KO, Sb_2O_3; H_4O_2 + 5 aq. Chinarindeabsud fällt den Brechweinstein ebenfalls.

Darstellung. Der Brechweinstein entsteht im Allgemeinen, wenn Antimonoxyd für sich oder antimonoxydhaltige Antimonpräparate, wie Crocus, Spiefsglanzglas, Spiefsglanzasche, Algarothpulver und basisch schwefelsaures Antimonoxyd mit Weinstein und Wasser entweder erhitzt, oder auch nur digerirt werden. Seitdem man Kenntniss von der Zusammensetzung des Brechweinsteins besitzt, hat man die älteren empirischen und zum Theil abentheuerlichen Vorschriften verlassen und verfolgt den rationellen Weg. Als die besten Verhältnisse, von Bucholz angegeben, werden jetzt beinahe ausschliefsend die nachstehenden befolgt. Es werden nach ihm 3 Theile fein zerriebenes, reines Antimonoxyd mit 4 Theilen Weinsteinrahm (der Theorie nach sollten auf 3 Theile des ersteren 3,7 Theile des letzteren kommen) mit Wasser zu einem dünnen Brei sorgfältig gemischt und, unter fortwährender Ersetzung des verdunsteten Wassers, mehrere Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr 70° erhalten. Wenn der Weinstein gebunden und das Gemisch aufgehört hat, sich sandig anzufühlen, setzt man soviel kochendes Wasser zu, als nöthig, um das gebildete Salz aufzulösen, nämlich 6 — 8 Theile, lässt das Ganze einige Minuten aufsieden, bringt es heifs auf ein Filter und lässt die klare Auflösung krystallisiren. Die Mutterlauge wird so lange wiederholt abgedampft, als sie noch Brechweinstein liefert und sämmtlich erhaltene Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Man sollte aus obigen 6,7 Theilen Gemisch nahe 6,9 Theile Brechweinsteinkrystalle erhalten, die Ausbeute fällt aber jederzeit, abgesehen von dem Arbeitsverluste, geringer aus. Der Brechweinstein ist nämlich nicht das einzige Product

Digitized by Google

der Einwirkung des Antimonoxyds auf Weinstein. Wie jedem Pharmaceuten bekannt ist, bleibt zuletzt eine an Antimonoxyd und Kali reiche Mutterlauge von saurer Reaction übrig, aus welcher man nur sehr schwierig und erst nach langem Stehenlassen zuweilen (von denen des Brechweinsteins verschiedene) Krystalle erhält. Wird die Mutterlauge geradezu abgedampft, so gesteht sie nach dem Erkalten zu einer amorphen gummösen Salzmasse von meist stark ins braune ziehender Farbe, deren Gewicht etwa $^1/_7$ von dem des Brechweinsteins beträgt. Versetzt man etwas von der Mutterlauge mit einem Ueberschuss von Weingeist, so fällt ein krystallinischer Niederschlag, welcher Brechweinstein ist, während die Flüssigkeit antimon- und kalifreie Weinsäure zurückbehält. Es ist demnach das in der Mutterlauge enthaltene Salz ein Brechweinstein mit mehr Weinsäure als der gewöhnliche; er kann sehr rein erhalten werden, wenn man Weinsäure und Brechweinstein zusammen auflöst und die Lösung abdampft. Die Zusammensetzung des Salzes ist:

$2\,\bar{T}$	= 3322,8 . . .	54,92
$2H_2O$	= 224,9 . . .	3,72
KO	= 289,9 . . .	9,75
Sb_2O_3	= 1912,9 . . .	31,61
	6050,5 . . .	100,00

und seine rationelle Formel $\bar{T}$, Sb_2O_3, KO + $\bar{T}$, 2 aq., d. h. es ist neutraler Brechweinstein, wenn man den gewöhnlichen als basisches Salz betrachtet. Das gleichzeitige Auftreten des neutralen Brechweinsteins mit dem gewöhnlichen, scheint mit dessen Zusammensetzung auf den ersten Blick nicht vereinbar. Das Salz der Mutterlauge enthält nämlich im Verhältniss ein Atom Kali weniger als der Weinstein, welches man im Brechweinstein nicht wieder findet. Das überschüssige Antimonoxyd, welches vor der Krystallisation abfiltrirt wird, enthält aber Antimonoxyd-Kali, und giebt somit über jenen Verlust Aufschluss. Die Formeln zeigen sehr einfach, dass aus Weinstein und Antimonoxyd aufser Brechweinstein bei Bildung von jenem Salze noch Antimonoxyd-Kali entstehen müsse.

3 At. Weinst. u. 3 At. Antimonoxyd	$= 3\bar{T} + 3KO + 3Sb_2O_3 + 3$ aq. wenig.
1 At. neutralen Brechweinstein . .	$= 2\bar{T} + KO + Sb_2O_3 + 2$ aq.
	$\bar{T} + 2KO + 2Sb_2O_3 +$ aq. weniger
1 At. Brechweinstein	$= \bar{T} + KO + Sb_2O_3$
giebt 1 At. Antimonoxyd-Kali	$KO + Sb_2O_3$

Die Brechweinstein-Mutterlauge ist nicht immer von derselben Art. Zuweilen findet man anstatt des neutralen Brechweinsteins, unter Bedingungen, die man übrigens nicht genau kennt, ein andres höchstlösliches, aber leicht in sternförmig gruppirten Nadeln anschiefsendes Salz, welches man auch aus neutralem Brechweinstein darstellen kann. Zu dem Ende verdampft man eine Lösung davon zur Syrupsconsistenz und lässt rasch erkalten. Die anfangs durchsichtige Masse gerinnt zu einer weifsen undurchsichtigen unter Ausscheidung eines neuen schwerlöslichen Salzes. Wenn man die Hälfte einer Lösung von neutralem Brechweinstein mit kohlensauren Kali genau neutralisirt und dann zur andern fügt, so entsteht es ebenfalls. Es ist dieses Salz nach der Formel $\bar{T}$, KO, Sb_2O_3 + 3 $\bar{T}$, 3 KO, 3 aq. zusammengesetzt; eine Verbindung also von 1 At. Brechweinstein mit 3 At. sauren weinsauren Kali. Fügt man nun so lange kohlensaures Kali zu demselben, als noch Aufbrausen entsteht, so ver-

Digitized by Google

wandelt es sich in jenes sehr lösliche, krystallisirbare, welches bisweilen in den Mutterlaugen vorkommt.

Wenn dieselben, wie in den meisten Fällen, aus neutralem Brechweinstein bestehen, so lässt sich dieser dadurch wieder zu Gute machen, dass man ihn mit kohlensaurem Kali behandelt, wobei Brechweinstein und Weinstein entstehen.

Stellt man Algarothpulver durch Fällen eines aus käuflichem Schwefelantimon und gewöhnlicher Salzsäure dargestellten Antimonchlorürs dar, so erhält man es in einem für die Bereitung von Brechweinstein sehr geeigneten Zustande der Reinheit, indem die fremden Metalle, besonders das Arsen, in der Flüssigkeit zurückbleiben. Am besten kocht man (nach Henry) auf 2 Theile Algarothpulver 5 Theile Weinstein mit einer hinreichenden Menge Wassers einige Zeit hindurch und lässt alsdann krystallisiren.

Die Pharmakop. Edinbrg. enthält eine in ökonomischer Beziehung vortheilhafte Vorschrift, gemäfs welcher man gleiche Gewichtstheile basisch-schwefelsaures Antimonoxyd (sammt dem etwa beigemengten Schwefel, welcher zurückbleibt) und Weinstein nach der vorhin beschriebenen Art behandelt und das angeschossene Salz durch Umkrystallisiren reinigt.

Die ältesten Vorschriften bedienen sich des sogenannten Spiefsglanzglases (*vitrum ant.*), bekanntlich ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Antimonoxyd und Schwefelantimon; dessen Anwendbarkeit davon abhängt, dass das Oxyd unter den geeigneten Umständen zum Theil ausgezogen und Crocus Antimonii abgeschieden wird. Vor seiner Anwendung muss es, seines compacten, dichten Zustandes wegen, aufs feinste zerrieben und mit 1½ Theilen Weinstein gemengt werden. Sein Gehalt an Eisen, welches ein dem Brechweinstein analoges Salz als Oxyd zu bilden vermag, machen es nicht sehr empfehlenswerth.

Da die Spiefsglanzasche vermöge ihrer Darstellung wenig Antimonoxyd, sondern hauptsächlich antimonige Säure enthält, so kann Geigers Erfahrung, nach welcher dieses Präparat eine arme und unreine Ausbeute liefert, nicht auffallend erscheinen.

Aufser den erwähnten Antimonpräparaten hat man endlich noch den Crocus Antimonii, wie in der früheren schwedischen Pharmakopöe, angewendet und denselben mit Weinstein gekocht, filtrirt und zur Trockne verdampft, eine Operation, die nothwendig ein unreines, wechselndes und also schlechterdings verwerfliches Präparat bedingt. Neuere Apothekerbücher gestatten daher der pharmazeutischen Praxis nur krystallisirten Brechweinstein, als von constanter Zusammensetzung und stets frei von Arsenik (Serullas).

Es leuchtet von selbst ein, dass in den zuletzt angeführten Fällen, wo man nicht reines Oxyd, sondern oxydhaltige Präparate anwendet, alle fremden Metalle, Arsenik etc., so wie die Säuren in der Mutterlauge, zurückbleiben und diese zur weiteren Verwendung untauglich machen.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen bestehen in freiem Weinstein, Eisen und Arsenik. In Gegenwart des ersteren erzeugt zugesetzter Schwefelwasserstoff sogleich rothe Flecken, welche sich sonst erst nach Stunden langsam absetzen. Ferrocyankalium beweist das Vorhandenseyn von Eisen durch die bekannte blaue Farbe. Von dem Arsenikgehalt überzeugt man sich auf die gewöhnliche Weise (vergl. Art. Arsen, Entdeckung dess.).

Man hat angefangen, sich des Brechweinsteins als Mordant in der Färberei zu bedienen, ohne grofsen Einfluss auf die Consumtion; aber

Digitized by Google

ungleich wichtiger ist seine medicinische Anwendung; er ist eins der allerunentbehrlichsten Mittel. In den gewöhnlichen Dosen von 1 — 4 Gran wirkt er anfangs (auf Thiere, besonders Pferde, ausschliefsend) schweifstreibend, in gröfserer Gabe als energisches Brechmittel. Weiterhin wird seine Wirkung gefährlich und, zu ½ Unze gegeben, tödtlich. Chinadekokte sind wirksame Gegengifte. *J. L.*

Brein s. Arbol-a-Brea-Harz.

Breislakit hat man, zu Ehren des italienischen Mineralogen Breislak, ein in zart haarförmigen Krystallen auf Blasenräumen und Wandungen von vesuvischer Lava vorkommendes und oft von kleinen Nephelin-Krystallen begleitetes Mineral genannt. Es ist metallglänzend, röthlich bis bräunlich, auch grau. Vor dem Löthrohr schmilzt er zur schwarzen, fast metallisch glänzenden Schlacke, die dem Magnete folgsam ist. Mit Phosphorsalz giebt es eine Kupferreaction. Eine nähere Untersuchung fehlt noch darüber. *R.*

Bremergrün, bläulich grüne Farbe des Handels, ähnlich dem Braunschweigergrün. Der Hauptbestandtheil des Bremergrüns ist basisch kohlensaures Kupferoxyd. Aufserdem enthält es noch kohlensaure Bittererde, oder kohlensauren Kalk und Thonerde, so dass es scheint, als ob es durch Niederschlagung einer Auflösung von Kupfervitriol, Bittersalz und Alaun durch Kali oder Natron bereitet werde. Die Thonerde und die Bittererde geben der Farbe Lockerheit. Nach der Angabe von Bley wird ein schönes, blaugrünes Bremergrün erhalten, wenn 1 Th. Kupfervitriol in 10 Th. Wassers gelöst, mit etwas Salpetersäure versetzt, 8 Tage lang an der Luft ruhig stehen gelassen wird, worauf man filtrirt, frisches Kalkwasser hinzusetzt, mit filtrirter Potaschelösung niederschlägt und dem ausgewaschenen Niederschlage mit Gummiwasser Glanz ertheilt. *J. L.*

Brennbarkeit. Die Eigenschaft eines Körpers, zu brennen, d. h., sich, unter Entwicklung von Licht und Wärme, mit einem andern Körper zu verbinden, vorzugsweise mit Sauerstoff, weshalb man unter brennbaren Körpern gemeiniglich solche versteht, die sich bei Zutritt von atmosphärischer Luft entzünden lassen. Siehe Feuer, Flamme, Verbrennung. *P.*

Brennstahl, durch Glühen mit Kohle, bei Abschluss der Luft, in Stahl verwandeltes Stabeisen. S. Cämentstahl.

Brennstoffe, Brennmateriale, Heitzmittel, werden diejenigen brennbaren Körper genannt, welche zur Hervorbringung und Unterhaltung der für die Zwecke der Haushaltung und vieler Gewerbe erforderlichen Wärme und Hitze dienen. Die wichtigsten derselben sind: Das Holz und die Holzkohle, die Steinkohle und die Coaks, die Braunkohle und der Torf.

Von untergeordneter Bedeutung sind eine Anzahl von Brennstoffen, die entweder nur im Kleinen oder, wegen ihres seltenen Vorkommens, nur an wenigen einzelnen Orten angewendet werden. Hierher gehören: der Weingeist, der Holzgeist, und die mehr zur Erleuchtung dienenden Stoffe, wie thierische und vegetabilische Fette, Oele und Wachs, sodann die brennbaren Gase, wie Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas, aus welch letzterem viele der natürlichen Quellen von brennbaren Gasen, namentlich die der heiligen Feuer von Baku in Indien, bestehen. Auch das Steinöl und der Asphalt, so wie bituminöse und kohlenreiche Schiefer und Mergel, Moose, getrocknete Seepflanzen und

Digitized by Google

getrockneter Mist, werden an manchen Orten als Brennmaterial benutzt.

Das Holz ist, insofern es sich stets auf die unmittelbarste Weise der Anwendung darbietet, das wichtigste aller Brennmateriale. Seine Bestandtheile sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und eine kleine Menge unverbrennlicher anorganischer Stoffe, die man in der Asche findet, welche, im Durchschnitt nicht mehr als 1—3 Procent betragend, von keinem Einfluss auf den Brennwerth des Holzes ist. Derselbe ist daher abhängig von den Verhältnissen, in welchen die genannten Bestandtheile darin enthalten sind, denn je mehr brennbare Stoffe dasselbe enthält, je mehr Sauerstoff es folglich zur Verbrennung aus der Atmosphäre aufnehmen muss, desto gröfser ist sein absoluter Brennwerth. Aus den weiter unten angeführten Bestimmungen geht nun hervor, dass die verschiedenen Holzarten bei gleichen Gewichten so ziemlich gleiche Zusammensetzung und folglich einen annähernd gleichen absoluten Brennwerth besitzen.

Das specifische Gewicht der Holzarten ist aufserordentlich verschieden, weshalb für gleiche Raumtheile der aus der chemischen Zusammensetzung einer Holzart hervorgehende Brennwerth aufserordentlich geändert wird, indem es klar ist, dass die dichteren Holzarten in gleichem Raume mehr brennbare Stoffe enthalten, als die minder dichten.

Aus der genauen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und des specifischen Gewichts der Holzarten, lassen sich demnach die absoluten Brennwerthe, sowohl für gleiche Gewichte, als auch für gleiche Maafse derselben, theoretisch ableiten. Die Anwendungen, welche diese theoretisch gefundenen Werthe in der Praxis durch verschiedene Umstände erleiden, und wonach die Holzarten einen relativen Brennwerth erhalten, sollen später betrachtet werden.

Das specifische Gewicht des künstlich luftfrei gemachten Holzes ist 1,46 bis 1,53. Im gewöhnlichen Zustande schliefst das Holz bei seiner grofsen Porosität eine beträchtliche Menge von Luft ein und hat daher ein geringeres specifisches Gewicht, als das Wasser. Es beträgt 0,387 bei dem leichtesten Holze, dem Pappelholze, und 0,872 bei dem Pflaumen- und 0,942 bei dem Buchsbaumholze, dem schwersten der inländischen Holzarten. Einige amerikanische Hölzer sind schwerer, als Wasser, wie Guajakholz, das 1,263 und Ebenholz, das 1,213 wiegt. Nach Bull wiegt je ein Kubikmeter der folgenden Holzarten an Kilogrammen: Eiche 479, amerikanische Eiche 431, Buche 404, Birke 299, Kiefer 250, Pappel 221. Diese verschiedene Dichte der Holzarten ist in der Praxis längst erkannt, und dieselben darnach in schwere oder harte, und in leichte oder weiche Hölzer unterschieden worden.

Die chemische Zusammensetzung der Holzarten lässt sich zum Theil aus den Analysen der reinen Holzfaser von Gay-Lussac und Thénard erschliefsen, weil dieselbe bei allen Holzarten einerlei Zusammensetzung hat und da sie im Durchschnitt 96 Procent, oder die Hauptmasse alles Holzes macht, so wird daraus wahrscheinlich, dass der Brennwerth der verschiedenen Holzarten annähernd gleich ausfällt. Dies bestätigten auch die Analysen von Petersen und Schoedler, welche 24 Holzarten in dem Zustande analysirten, wie sie zum Brennen verwendet werden, folglich mit Einschluss der darin etwa abgelagerten weiteren Stoffe, wie Zucker, Stärke, Harze, Gummi u. s. w.

In der folgenden Tabelle sind nun zusammengestellt: In der ersten Kolumne die Namen der Holzarten; in der zweiten die specifischen Gewichte nach den Bestimmungen von Karmarsch, in der dritten ihr Gehalt

Digitized by Google

an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in 100 Theilen nach Petersen und Schoedler. Die analysirten Holzarten waren zu Ende des Winters gehauen und nach dem Pulvern bei 100° von allem hygroskopischen Wasser befreit. Diese Abtheilung zeigt, dass bei allen Holzarten der Kohlenstoffgehalt 48 bis 50 Procent beträgt und dass dieselben Sauerstoff und Wasserstoff in dem Atomverhältniss von 1 : 2 enthalten, so dass das Holz als eine Verbindung von Wasser mit Kohle angesehen werden könnte. Bei mehren Holzarten ist der Wasserstoff in einem kleinen Ueberschuss vorhanden. — In der vierten Kolonne ist diejenige Menge von Sauerstoff angegeben, welche die in 100 Theilen einer Holzart enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen zum vollständigen Verbrennen, der Rechnung nach, erfordern, nachdem man den im Holze selbst enthaltenen Sauerstoff, der an der Verbrennung ebenfalls Theil nimmt, abgezogen hat. Diese Kolumne drückt also den absoluten Brennwerth der Holzarten, bei gleichem Gewichte, aus. Die fünfte Kolumne enthält die absoluten Brennwerthe der Holzarten bei gleichem Volumen, welche berechnet wurden, indem man das specifische Gewicht eines jeden Holzes mit dem in der vierten Kolumne für dasselbe angegebenen Brennwerthe multiplicirte.

I. Holzart.	II. Specifisches Gewicht.	III. 100 Theile enthalten im Mittel aus 2 nahe übereinstimmenden Analysen: Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	IV. Absoluter Brennwerth für gleiche Gewichte	V. Absoluter Brennwerth für gleiche Maafse
Linde. *Tilia europaea* . .	0,559	49,408	6,861	43,731	140,523	78,552
Korkulme. *Ulmus suberosa.*	0,568	50,186	6,425	43,389	139,408	78,982
Weifstanne. *Pinus Abies.*	0,481	49,946	6,407	43,647	138,377	65,539
Lärche. *Pinus Larix.* . .	0,565	50,106	6,310	43,584	138,082	77,916
Rosskastanie. *Aesculus Hippocastanum.*	0,551	49,077	6,714	44,209	138,002	76,039
Buchsbaum. *Buxus sempervirens.*	0,942	49,368	6,521	44,111	137,315	129,349
Aborn. *Acer campestris.*	0,654	49,803	6,307	43,890	136,960	89,563
Kiefer. *Pinus sylvestris.*	0,763	49,937	6,250	43,813	136,931	104,475
Fichte. *Pinus picea.* . . .	—	49,591	6,384	44,025	136,886	—
Pappel. *Populus alba.* . .	0,387	49,699	6,312	43,989	136,628	52,874
Birnbaum. *Pyrus communis.*	0,732	49,395	6,351	44,254	135,881	100,195
Wallnuss. *Juglans regia.*	0,660	49,113	6,443	44,444	135,690	89,555
Erle. *Betula Alnus.* . . .	0,538	49,196	6,217	44,587	133,953	72,055
Weide. *Salix fragilis.* .	—	48,839	6,360	44,801	133,951	—
Eiche. *Quercus Robur.*	0,650	49,432	6,069	44,499	133,472	86,756
Aepfelbaum. *Pyrus Malus.*	0,734	48,902	6,267	44,831	133,340	97,871
Esche. *Fraxinus excelsior.*	0,670	49,356	6,075	44,569	133,251	89,278
Birke. *Betula alba.* . . .	0,738	48,602	6,375	45,023	133,229	98,320
Kirschbaum. *Prunus Cerasus.*	—	48,824	6,276	44,900	133,139	—
Akazie. *Robinia pseudacacia*	—	48,669	6,272	45,059	132,543	—
Pflaumenbaum. *Prunus domestica.*	0,872	49,311	5,964	44,725	132,088	115,190
Weifsbuche. } *Fagus sylv*	0,728	48,533	6,301	45,166	132,312	96,322
Rothbuche. } *atica* . . .	0,725	48,184	6,277	45,539	130,834	94,853
Ebenholz. *Diospyrus Ebenum.*	1,213	49,838	5,352	44,810	128,478	155,842

Digitized by Google

Die Dichte des Holzes modificirt ferner dessen Verbrennung noch auf besondere Weise dadurch, dass bei den leichteren Holzarten die gröfseren Zwischenräume der Holzfaser einen leichteren Luftzutritt gestatten, woher eine vollkommnere Verbrennung stattfinden kann, indem das Holz durch den Verbrennungsprocess fast vollständig in brennbare Gase (Kohlenwasserstoffgas und Kohlenoxydgas verwandelt wird, so dass die leichten Holzarten mit ausgezeichnet starker Flamme und Hinterlassung von sehr wenig Kohle verzehrt werden. Umgekehrt verhalten sich die dichten Holzarten; sie verbrennen fast nur an der äufsern Oberfläche, und die Flamme, die sie bilden, wird hauptsächlich von den aus dem innern Kerne gleichsam abdestillirten gasförmigen Producten genährt, bis dieser endlich nur noch aus reiner Kohle besteht und als solche endlich, glühend werdend, eine starke Kohlengluth, mit geringer Flamme, verbreitet. Die Verbreitung der Hitze beim Verbrennen der Brennstoffe geschieht aber auf zweierlei Weise, einmal durch die erwärmt entweichende Luft und dann durch die Wärmestrahlung, welche von der Flamme und der Kohle ausgeht. Da aber nach den Beobachtungen von Péclet die strahlende Wärme der Flamme $^1/_4$, dagegen die der glühenden Kohle $^1/_3$ der ganzen beim Verbrennen entwickelten Wärmemenge beträgt, so ist dies eine weitere Ursache, dass die schweren Holzarten bei gleichem Volumen mehr Wärme entwickeln, als die leichten.

Der Werth des Holzes wird in der Praxis ferner noch bedingt durch den Wassergehalt desselben, denn bei frischem (grünem) Holze wird der Brennwerth vermindert durch die Vermehrung seines Gewichtes durch das einer nicht brennbaren Substanz, des Wassers, sodann durch den Verlust desjenigen Theils der Wärme, der auf Verdampfung dieses Wassers verwendet wird und durch die, in Folge der daher entstehenden Temperaturerniedrigung, unvollkommener stattfindende Verbrennung, welche der entweichende Rauch zu erkennen giebt, der als reiner Verlust zu betrachten ist. Der Wassergehalt der frisch gefällten Holzarten ist sehr verschieden. Er beträgt bei der Hainbuche 20, der Birke 30, Eiche 35, Buche und Kiefer 39, Erle 41, Tanne 45 und bei der Weide und Pappel 50 Procent. Beim Austrocknen des geschlagenen und gescheiteten Holzes enthält dasselbe nach Jahresfrist noch 20 bis 25 Procent Wasser, welches unter den günstigsten Umständen nicht unter 12 bis 10 Procent oder diejenige Menge fällt, die auch das durch künstliche Wärme ausgetrocknete Holz an der Luft wieder annimmt. Als Mittel aus vielen Versuchen wird angenommen, dass ein Pfund durch künstliche Wärme ausgetrockneten Holzes 35 Pfund Wasser, und dass ein Pfund des gewöhnlichen, 20 bis 25 Proc. Wasser haltenden Holzes 26 Pfund Wasser von 0° bis 100° zu erhitzen vermag. Ein Gewichtstheil feuchtes Holz ist demnach als Brennmaterial nur $^6/_{26}$ weniger Werth, als ein gleiches Gewicht des getrockneten Holzes. Da jedoch das Holz meist nach dem Maafse, und nicht nach dem Gewichte verkauft wird, so ist für den Consumenten z. B. eine Klafter grünes Holz und eine Klafter lufttrocknes Holz derselben Art gleich viel werth, wenn er das erstere vor seinem Gebrauche trocken werden lassen kann.

Die Bedingungen endlich, unter welchen die Verbrennung stattfindet, ändern sehr den relativen Werth derselben. In sehr fein zerspaltenen Stücken (Hobelspähnen) verbrannt, zeigen die dichten Hölzer dasselbe Verhalten, wie die leichten, und wiederholte Versuche haben gelehrt, dass, wenn Spähne der verschiedensten Holzarten unter gleichen

Digitized by Google

Umständen vollkommen verbrannt werden, gleichen Gewichten derselben gleiche Heizkraft zukommt. In allen Fällen, wo man die Wirkung des Feuers in einiger Entfernung von der Feuerstelle anwenden will, wie bei den Backöfen, Reverbir-, Porcellan- und anderen Flammöfen, wird dies am besten mittelst der Flamme geschehen, weshalb für diesen Zweck die leichten, stark flammenden Holzarten vorgezogen werden. Bezweckt man dagegen eine Erwärmung der nächsten Umgebung der Feuerstelle, z. B. eines Kessels, so eignen sich dazu am besten die schweren Hölzer, durch die starke Wärmestrahlung ihrer Kohlengluth. Diese ist namentlich bei mehr allmählichen und lange andauernden Erwärmungen von Vortheil. Die Anwendung des wasserhaltigen, grünen Holzes kann sich mitunter zweckmäfsig erweisen, z. B. in Vermischung mit Kohlen, wo alsdann die aus ersterm entwickelten Wasserdämpfe zerlegt werden, indem sie in Berührung mit glühenden Kohlen kommen, und Kohlenwasserstoff und Kohlenoxyd bilden, wodurch ein stärkeres Flammfeuer gebildet werden kann. Von wesentlicher Bedeutung für das durch ein Brennmaterial erzeugte Resultat ist auch die Temperatur der die Verbrennung unterhaltenden Luft. Da nämlich die aus dem Rauchfange entweichende Luft stets eine höhere Temperatur hat, als die unten zuströmende, so geht immer eine gewisse Wärmemenge der Anwendung verloren. Die Luft trete z. B. mit einer Temperatur von 0° an das Feuer und entweiche mit 100°, so wird alle Wärme unbenutzt bleiben, die erforderlich war, die Luft von 0° auf 100° zu erhitzen. Der Verlust ist um so gröfser, je mehr der Unterschied der Temperaturen der speisenden und entweichenden Luft beträgt. Er wird vermindert, wenn die erhitzt entweichende Luft zu einer zweiten Wärmung benutzt werden kann, oder wenn man die zutretende Luft durch den Wärmeverlust des eignen oder eines andern Feuers benutzen kann, wie dies bei der Benutzung der Gichtflamme der Hochöfen zum heifsen Gebläse geschieht. Die Speisung mit der bis zur Entzündungstemperatur des verbrennenden Stoffes erhitzten Luft, gewährt noch den besondern Vortheil, dass an der Stelle, wo die Verbrennung stattfindet, durchaus keine Wärme zur Erhitzung der Luft abgegeben wird, sondern dass sie nur zur vollständigsten Verbrennung des Heitzmittels dient, so dass die entweichende Luft, ihres Sauerstoffs fast absolut beraubt, nicht im Stande ist, eine unvollkommne Verbrennung des Brennmaterials an solchen Stellen zu bewirken, wo dieselbe für den Zweck der Operation ganz verloren seyn würde (Hochofenfeuerung).

Endlich ist noch zu bemerken, dass auch geschwemmtes Holz, Floss- und Treibholz, durch den Verlust seiner in Wasser löslichen brennbaren Theile eine beträchtliche Verminderung seines Brennwerthes erleidet, so dass bei gleichem Umfange das geschwemmte Holz bis 20 Procent weniger Brennstoff enthalten kann, als ungeschwemmtes derselben Gattung.

Die Holzkohle hinterlässt nach dem Verbrennen 1—1½ Proc. Asche. Sie nimmt an der Luft 10 bis 12 Procent hygroskopisches Wasser auf. Der absolute Brennwerth der Kohle wird durch die Sauerstoffmenge ausgedrückt, welche ihr Procentgehalt an Kohlenstoff zur Verwandlung in Kohlensäure erfordert, der für gleiche Gewichte jeder Kohlenart fast derselbe ist. Aufserdem wechselt der Brennwerth der Kohle, wie der des Holzes, nach Wassergehalt und Dichte derselben. Wasserhaltige Kohle verbrennt mit gröfserer Flamme, als vollkommen trockne. Die Dichte der Kohle ist abhängig von der Holzart, die sie lieferte, und von der Verkohlungsweise. Schweres, ungeschwemmtes Holz liefert eine

Digitized by Google

dichtere, mithin vorzüglichere Kohle, als leichtes oder geschwemmtes Holz; die Kohle des Astholzes ist dichter, als die des Stammholzes. Die Kohle ist ferner dichter, wenn sie in gemauerten, verschlossenen Behältern gewonnen wurde, wo fast nur ein Abdestilliren von Wasser und wenig Kohle haltenden Producten stattfindet, als die in Meilern erzeugte Kohle; bei der immer ein Theil des Kohlenstoffs verbrennt, wodurch dieselbe poröser ausfällt. Die glühende Kohle besitzt ein grofses Wärmestrahlungsvermögen. Die von derselben durch Ausstrahlung verbreitete Wärme beträgt nach Péclet ein Drittel von der beim Verbrennen der Kohle überhaupt erzeugten Wärmemenge. Sie wird daher hauptsächlich da angewendet, wo in einem verhältnissmäfsig kleinen Raume eine starke Hitze auf die nächste Umgebung gerichtet werden soll.

Die Steinkohlen. Zu den Steinkohlen werden hier, mit Ausschluss des Anthracits, nur die schwarzen Kohlen der Kohlenformation gerechnet, welche keine Spur pflanzlicher Organisation zeigen. Sie werden im Allgemeinen auch Schwarzkohlen genannt und sind nächst dem Holz das wichtigste aller Brennmateriale. Sie bieten eine aufserordentliche Verschiedenheit in Ansehn und Verhalten dar, und die Arten derselben haben an den Orten, wo sie vorkommen, die verschiedensten Benennungen erhalten, welche, hier anzuführen, um so unnöthiger ist, als alle Steinkohlensorten sich nach ihrem Verhalten in der Hitze in drei Gruppen bringen lassen, welche in den Gewerben durch die Namen der Backkohlen, Sandkohlen und Sinterkohlen unterschieden werden.

Zur Bestimmung des Brennwerthes der Steinkohle ist ihre Zusammensetzung von Richardson, Regnault und Karsten untersucht worden (s. Steinkohle). Die Analysen derselben zeigen, dass alle Steinkohlenarten in 100 Theilen mehr Kohlenstoff enthalten, als das Holz, und der Betrag desselben wechselt zwischen 76 bis 87,9 Procent, weshalb der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff geringer ausfallen muss, als bei dem Holze. Der Wasserstoffgehalt bleibt sich bei allen Steinkohlenarten ziemlich gleich und beträgt 4 bis 5 Procent, während der Sauerstoff von 3 bis 16 Procent veränderlich ist, jedoch stets bedeutend weniger ausmacht, als zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlich seyn würde. Aufserdem enthalten die Steinkohlen eine kleine, nicht genau bestimmbare Menge von Stickstoff, welche die Höhe von 1,5, höchstens 2 Proc. derselben erreichen kann. Der Aschengehalt beträgt in der Regel 1 bis 5 Procent, bei einzelnen Steinkohlenarten ist er jedoch auf 13 bis 14 Procent steigend gefunden worden. Findet sich in dieser Asche Eisenoxyd, so lässt sich darauf rechnen, dass die Kohle Schwefelkies enthielt, welcher ihrer Anwendbarkeit nachtheilig ist. War die Asche reich an Thonerde, so ist anzunehmen, dass der in der Analyse gefundene Wasserstoffgehalt etwas zu hoch ist, da die Thonerde eine kleine Menge Wasser hartnäckig zurückhält und erst beim Glühen verliert. Das specifische Gewicht der Steinkohlen liegt sehr gleichbleibend innerhalb der Gränzen von 1,28 bis 1,35.

Dichte und Zusammensetzung verleihen demnach der Steinkohle einen sehr bedeutenden Brennwerth, wie bei der unten folgenden Zusammenstellung mit anderen Brennstoffen gezeigt werden soll. Wegen ihrer grofsen Dichte erfordern sie jedoch eine sehr hohe Entzündungstemperatur und einen starken Luftzug. Sie bilden beim Verbrennen eine mehr oder weniger starke Flamme, was vornehmlich durch ihren Gehalt an Wasserstoff bedingt wird. Wasserdämpfe, die mit glühender Steinkohle in Berührung kommen, vermehren durch ihre Zersetzung die Flamme,

Digitized by Google

weshalb Steinkohlen häufig stark angefeuchtet in das Feuer gebracht werden. Die glühende Steinkohle besitzt ein aufserordentlich grofses Wärmestrahlungsvermögen und übertrifft darin die Holzkohle.

Wegen der grofsen Verschiedenheit der Steinkohlenarten ist es unmöglich, die Heizkraft derselben, durch die Erhitzung von Wasser, im Allgemeinen auszudrücken. Als Mittelwerth ergeben die vorhandenen Versuche, dass ein Pfund trockner Steinkohlen 60 Pfd. Wasser, von 0° bis 100° zu erhitzen vermag.

Bei der trocknen Destillation liefern die Steinkohlen flüchtige Producte und als Rückstand eine Kohle, welche Coak (spr. Cook) genannt wird. Dabei verändern einige Steinkohlen ihre Form nur wenig, indem dieselbe mit vermindertem Volum, als eine leicht bröckelnde Masse von pulvrigem Ansehen, hinterbleibt. Diese Kohlen werden Sandkohlen genannt. Sinterkohlen heifsen diejenigen Arten, welche beim Erhitzen zu einem Klumpen zusammenfritten oder sintern, was namentlich bei ungleichartigen Steinkohlen der Fall ist, die Braunkohle eingeschlossen enthalten. Backkohlen (Caking-Coal) werden diejenigen Steinkohlen genannt, welche beim Erhitzen sich aufblähen, gleichsam kochen und zusammenbacken.

Die Backkohlen sind die an Wasserstoff reicheren Steinkohlen. Sie brennen daher mit starker, weifser Flamme und werden vorzugsweise zur Gasbereitung gebraucht, wesshalb eine Sorte derselben den Namen Candle-Coal (Lichtkohle) erhalten hat. Für Rostfeuer sind sie häufig wegen des Zusammenbackens nicht anwendbar. Dagegen eignen sie sich vorzüglich zu Schmiedefeuern, daher sie auch besonders Schmiedekohlen (Charbons de forge) genannt werden.

Die Sand- und Sinterkohlen sind die kohlenstoffreicheren Arten. Ihre Flamme ist weniger stark und lebhaft und von bläulicher Farbe, wozu auch der gröfsere Gehalt an Schwefel beiträgt, den sie namentlich durch eingemengte Braunkohle häufig führen. Diese Kohlenarten eignen sich mehr zum Brennen von Kalk, Ziegeln, Töpferwaaren, und für Stuben- und Kesselheizung.

Coaks. Die Steinkohlen werden entweder in kleinen Meilern oder in eisernen Retorten (bei der Gasbeleuchtung) verkohlt. Nicht alle Arten eignen sich zur Vercoakung. Die Sandkohlen und Sinterkohlen, die reich sind an Spalten und Rissen, zerfallen in kleine Stücke, die in Schachtöfen nicht gebraucht werden können. Nur wenn sie Backkohlen eingemengt enthalten, lassen sie sich zur Bereitung von Coak benutzen. Die Backkohle liefert dagegen, durch das Zusammenhängen der einzelnen Stücke in der Hitze, grofse und poröse Coaks, welche leichter entzündlich sind, als die Coaks der übrigen Steinkohlen. Nach Lampadius hängt diese Fähigkeit der Backkohle von ihrem Gehalte an einer eigenthümlichen, schwarzen Harz- oder pechähnlichen Substanz ab, die durch Aether, absoluten Alkohol und Schwefelkohlenstoff der Backkohle entzogen werden kann, welche 3 bis 5 Procent davon enthält. Steinkohlen, welchen man diese Substanz entzogen hat, sollen ihre Fähigkeit, Coak zu bilden, gänzlich verlieren.

Die Coaks enthalten nur Kohle und den Aschengehalt der Steinkohle, der bei guten Coaks nicht über 5 Procent betragen soll. Da der Aschengehalt der Holzkohle meist geringer ist, so besitzt sie bei gleichem Gewichte einen gröfsern Brennwerth, als die Coaks, welche dagegen wegen ihres bedeutend gröfsern specifischen Gewichtes bei gleichem Volum eine bedeutend stärkere Heizkraft entwickeln und vorzüglich zur Hervorbringung einer sehr intensiven Hitze in kleinem Raume,

Digitized by Google

in Schmelz- und Windöfen, angewendet werden. Die Heizkraft guter Coaks verhält sich zu der von Steinkohlen im Mittel wie 75 : 69. Ein Pfund derselben erwärmt 65 Pfund Wasser von 0° auf 100°, wonach ihre Heizkraft nahezu 0,9 von dem der Holzkohle beträgt. Der Anthracit, der gegen 95 Procent Kohlenstoff enthält, stellt natürliche, jedoch wegen seiner Dichte höchst schwer entzündliche Coaks dar.

Braunkohle. Die der Tertiärformation angehörige Braunkohle bildet Uebergänge von den eigentlichen Steinkohlen, bis zu dem bituminösen Holze mit vollkommen erhaltener Holzfaser. Nach den Analysen von Regnault und Kühnert (s. Braunkohle.) nähert sich ihre Zusammensetzung in dem Maafse der des Holzes, als dies mit ihrem äufseren Ansehen der Fall ist. Die schwarze Pechkohle, welche den Steinkohlen am ähnlichsten ist, enthält in 100 Theilen 56 bis 75 Kohlenstoff, 4 bis 5 Wasserstoff und 27 bis 17 Sauerstoff. Bei der holzartigen Braunkohle fällt der Kohlenstoffgehalt herunter bis auf 50 Proc., während der Wasserstoff 4 bis 5 und der Sauerstoff 21 bis 30 Proc. beträgt. Der Gehalt der Braunkohlen an Asche ist ebenfalls grofsem Wechsel unterworfen und beträgt 11 bis 13 Proc. Sämmtliche Braunkohlen enthalten Wasser und verlieren davon, bis auf 100° erhitzt, 7 bis 16 Proc. Fast immer führen sie Schwefelkies und manche derselben in solcher Menge und so fein zertheiltem Zustande, dass beim Oeffnen der Gruben, durch den Zutritt der Luft, eine lebhafte Oxydation eintritt, welche oft den Brand ganzer Lager veranlasst. Wegen dieses Schwefelgehaltes ist die Braunkohle zur Eisenbereitung meist untauglich, dagegen anwendbar zu Stubenfeuern, Kesselfeuern, zu Kalk- und andern Brennöfen. Die Braunkohle liefert beim Verkohlen eine Kohle, die abgesehen von ihrem gröfseren Aschenhalte der Holzkohle sehr ähnlich ist. Eine Vergleichung des Brennwerthes der Braunkohle mit andern Brennstoffen folgt weiter unten.

Torf. Der Torf besteht entweder aus noch wenig veränderten Pflanzentheilen und ist dann leicht und schwammig, oder er ist compact schwer und schwarz von Farbe, indem seine Theile bereits eine steinkohlenartige Veränderung erlitten haben. Im erstern Falle ist er mehr den oberen Schichten, im letztern mehr der Tiefe angehörig. In Beziehung auf seinen Werth als Brennmaterial wird vorausgesetzt, dass er vollkommen lufttrocken ist. Alsdann ist die Bestimmung seines Aschengehaltes die wichtigste, denn derselbe wechselt von 3 Proc. bis auf $^1/_3$ seines ganzen Gewichtes. Nach Regnaults Analyse enthielt ein Torf, der 4 bis 5 Proc. Asche lieferte, in 100: 57 bis 58 Kohlenstoff, 5 bis 6 Wasserstoff und 30 bis 31 Sauerstoff; das Atomverhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff ist hier fast genau wie 3 : 1, während es im unzersetzten Holze 2 : 1 ist. Ein Pfund Torf erhitzt 20 bis 25 Pfd. Wasser von 0° auf 100°, so dass dem Gewichte nach sein Brennwerth ohngefähr die Hälfte des für die Steinkohle angenommenen beträgt. Der Torf verbrennt bei gewöhnlichem Luftzutritt langsam und giebt eine gleichförmige, für Stubenfeuerung bosonders geeignete Wärme. Die besseren Sorten können jedoch bei verstärktem Luftzug auch zu Flammenöfen, Porcellanöfen und Kesselfeuern benutzt werden. Die durch Verkohlung des Torfes gewonnene Kohle verhält sich wie Holzkohle. Ihr Brennwerth wird lediglich durch den Aschengehalt bedingt. Ein Pfund Torfkohle von 18 Proc. Aschengehalt erhitzt 64 Pfd. Wasser von 0° auf 100°. Beim Torf und der Torfkohle ist nach Péclets Versuchen das Verhältniss der strahlenden Wärme zu der ganzen Wärmemenge wie 1 : 3.

Digitized by Google

Vergleichung der theoretisch gefundenen Brennwerthe verschiedener Brennstoffe.

Brennstoff	Specif. Gew.	Zusammensetzung in 100 Theilen.			Asche.	Brennwerth	
		Kohlenst.	Wasserst.	Sauerstoff.		für gleiche Gewichte.	für gleiche Volumina.
Steinkohlen.							
Caking-Kohle von Newcastle	1,280	87,952	5,239	5,416	1,393	266,7	341,37
Cannel-Kohle von Lancashire	1,319	83,753	5,660	8,039	2,548	256,4	338,18
Steinkohle von Blanzy	1,362	76,48	5,23	16,01	2,28	241,8	328,32
Cannel-Kohle von Edinburg	1,318	67,597	5,405	12,432	14,566	217,6	286,79
Braunkohlen v. Kurhessen.							
Glanzkohle vom Hirschberg (Kurhessen)	1,335	66,11	4,82	18,51	2,76	193,07	257,75
Pechkohle vom Meifsner	1,378	56,60	4,75	27,15	2,43	158,99	219,09
Holzartige Kohle vom Hirschberg	1,279	51,70	5,25	30,37	1,29	146,66	187,58
Holz.							
Buchsbaum	0,942	49,368	6,521	44,111	—	137,315	129,349
Buche	0,728	48,533	6,301	45,166	—	132,312	96,322
Weifstanne	0,481	49,946	6,407	43,647	—	138,377	65,539
Pappel	0,387	49,699	6,312	43,989	—	136,628	52,874
Torf von Long in Frankreich	—	58,09	5,93	31,37	4,61	151,9	—

Uebersicht der Brennwerthe verschiedener Brennstoffe nach Bestimmungen mit dem Kalorimeter von Rumford.

Brennstoff.	Maximum der Pfunde Wasser, die durch 1 Pfd. des Brennstoffs von 0° auf 100° erhitzt werden.	Maximum der Pfunde Wasser von 100°, welche durch 1 Pfd. des Brennstoffs verdampft werden.	Minimum der atmosphärisch. Luft von 0°, welche zur Verbrennung von 1 Pfd. des Brennstoffs erforderlich ist, in Pfunden.
Völlig trocknes Holz	35,0 Pfd.	6,36 Pfd.	5,96 Pfd.
Holz im gewöhnlich trocknen Zustande	26,0 »	4,72 »	4,47 »
Holzkohlen	73,0 »	13,72 »	11,46 »
Steinkohlen	60,0 »	10,90 »	9,26 »
Cook	65,0 »	11,81 »	11,46 »
Torf	30,0 »	5,45 »	4,60 »
Torfkohle	64,0 »	11,63 »	9,86 »
Kohlenwasserstoffgas	76,0 »	13,81 »	14,58 »
Oel, Wachs, Talg	78,0 »	14,18 »	14,58 »
Weingeist von 33° bei 15°	52,60 »	9,56 »	11,60 »

(Aus Prechtle's techn. Encycl.)

Ueber die Bestimmung des Brennwerthes der Brennstoffe durch die Erhitzung von Wasser siehe Kalorimeter. *S.*

Digitized by Google

Brennstoff s. Phlogiston.

Brenzöl. Brenzliches Oel; Brandöl. (*Oleum empyreumaticum.*) Product der trocknen Destillation organischer Stoffe.

Wenn organische Stoffe der trocknen Destillation unterworfen werden, so erhält man eine geringe Menge einer anfangs farblosen, dann braun gefärbten wässrigen Flüssigkeit und später ölartige Producte. (S. Destillation, trockne.) Die ersten Tropfen dieser letzteren erscheinen farblos; allein bald beginnen sie, sich gelb, braun und immer dunkler zu färben, bis endlich der letzte Theil schwarz und dickflüssig wird und nur durch Erwärmen aus dem Halse des Destillirapparates in die Vorlage gebracht werden kann. Dort löst sich dieser pechähnliche Theil in dem früher übergegangenen Oele auf und stellt mit der wässerigen Flüssigkeit vermischt die rohen Brenzöle dar. Solche sind unter anderen das Bernsteinöl, das Brenzweinsteinöl, der Holz- und Steinkohlentheer, das brenzliche Thieröl.

Die anfangs auftretende wässrige Flüssigkeit ist bei der Destillation vegetabilischer Stoffe stets sauer, indem sie fast immer Essigsäure, zuweilen auch andere Säuren, wie in den oben erwähnten Oelen, Brenztraubensäure oder Bernsteinsäure, oder in den Brenzölen der fetten Körper flüchtige Fettsäuren, enthält. Wenn die Pflanzenstoffe Stickstoff enthielten, so ist ein Theil der Essigsäure an Ammoniak gebunden in der Flüssigkeit. Sehr stickstoffreiche Pflanzenstoffe, wie Kleber, Eiweifs liefern dieselben Producte, welche man bei der Destillation thierischer Stoffe in der Flüssigkeit findet. In diesem Falle reagirt sie alkalisch von aufgelöstem kohlensaurem Ammoniak. Auch enthält sie zuweilen kleine Mengen von Schwefelammonium; und nach Döbereiner enthält das stinkende Thieröl Blausäure (Cyanammonium). Von diesen wässrigen Flüssigkeiten lassen sich die Brenzöle abscheiden, allein sie halten stets einen Theil der Bestandtheile derselben zurück. Es gelingt nicht, die Brenzöle durch die Destillation für sich zu reinigen, denn wiewohl dabei die ersten Producte farblos auftreten, so beginnt doch mit der steigenden Temperatur Färbung und Verdickung des Destillats, ganz wie bei der ersten Darstellung. Ihr Verhalten ist hierin dem der natürlichen Balsame sehr ähnlich, welche ebenfalls im Fortschreiten der Destillation eine Veränderung erleiden. Wie jene müssen daher die Brenzöle zu ihrer Reinigung mit Wasser destillirt werden. Dabei werden dieselben in ein dünnflüssiges, gelbliches Oel zerlegt, welches Berzelius Brandöl (Pyrelain und Pyrostearin) nennt, und in einen schwarzen, harzartigen Rückstand, von demselben Brandharz (Pyrretin) genannt. Das Pech ist der Typus des letzteren.

Die also gereinigten Brenzöle, welche nun Brandöle genannt werden, sind je nach den Stoffen, woraus man sie erhalten hat, sehr verschieden in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Im Allgemeinen sind sie, nach mehrmaliger Destillation mit Wasser, dünnflüssig und farblos, oder nur schwach gelblich gefärbt. Ihr Geruch ist in der Regel sehr unangenehm, brandig, lange haftend; ihr Geschmack ist eigenthümlich, widrig, brennend. Sie sind leicht entzündlich und verbrennen mit heller, rufsender Flamme. Sie verdunsten in der atmosphärischen Luft, die mit dem Dampf derselben gemengt beim Ausströmen aus einer feinen Oeffnung sich entzünden lässt und brennt. Diese Eigenschaft ist bei einigen der neueren Beleuchtungsmethoden benutzt

Digitized by Google

worden. An der Luft werden manche der Brandöle durch Oxydation verharzt und allmählig in ein schwarzes Harz verwandelt. Diese Verwandlung geschieht augenblicklich, wenn dieselben mit einer concentrirten verdünnten Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd geschüttelt werden unter Reduction des Oxyds zu Oxydul. Andere Brandöle zeigen diese Eigenschaft nicht, indem sie weder an der Luft, noch durch Eisenoxydsalz verharzt werden. Die Brandöle sind leicht löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen; in Alkohol sind einige derselben schwer löslich. Mit Schwefelsäure, worin sie löslich sind, bilden sie Verbindungen, von der Natur der Aetherschwefelsäure. Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper umgewandelt (künstlicher Moschus). Von Alkalien werden manche aufgelöst, andere nicht; mit Ammoniak bilden sie längere Zeit haltbare Emulsionen.

Die näheren chemischen Eigenschaften einiger Brandöle wurden von Reichenbach (s. Theer), von Runge (s. Steinkohlentheer), und von Unverdorben (s. Thieröl) genauer untersucht. Dabei sind sehr mannigfaltige, zum Theil höchst merkwürdige Stoffe erhalten worden, welche theils als Bestandtheile, theils als Producte aus den Brandölen oder den harzhaltigen rohen Brenzölen durch die Einwirkung starker Agentien anzusehen sind.

Die rohen und gereinigten Brenzöle haben in der Technik verschiedene Anwendung gefunden. Zu Firnissen sind sie, obgleich sie die Harze auflösen, ihres Geruchs wegen wenig geeignet. Die reinen Brandöle, die an der Luft nicht verharzen, werden, wie z. B. das Steinkohlentheeröl, zum Auflösen des Caoutschuks benutzt. In Schweden liefert der Theer den wohlfeilsten Stoff zur Gasbeleuchtung.

In der Medicin waren und sind sie zum Theil noch, besonders in der Thierheilkunde, unter dem Namen der empyreumatischen Oele gebräuchlich, so z. B. das brenzliche Weinsteinöl, das Bernsteinöl; das aus fettem Oele durch trockne Destillation erhaltene Philosophenöl; das Wachsöl, das Asphalt- und Steinkohlenöl und das brenzliche Thieröl, sowohl im rohen Zustande, als Hirschhornöl, als auch gereinigt unter dem Namen von Dippel's Thieröl.

Das Steinöl ist ein natürliches Brenzöl und der Asphalt sein entsprechendes Brandharz. *J. L.*

Brenzsäuren, Brenzliche Säuren. *Acida Pyrogenia. Acides pyrogénes.*

Eigenthümliche Säuren, welche nur als Zersetzungsproducte gewisser organischer Säuren durch die trockne Destillation unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure und Wasser erhalten werden.

Brenzliche Säure wird in unbestimmter Weise, zuweilen wohl auch die saure Flüssigkeit genannt, welche man bei der trocknen Destillation irgend eines organischen Stoffes erhält, und die gewöhnlich aus Essigsäure besteht, welche durch Brenzöl braun gefärbt ist und brenzlich riecht.

Die Beobachtung, dass bei der trocknen Destillation mancher organischer Säuren neben anderen Producten eine neue Säure gebildet wird, ist schon von Scheele gemacht worden, der die Pyrogallussäure entdeckte. Dagegen ist der Zusammenhang der ursprünglichen Säuren mit den neugebildeten und gleichzeitig auftretenden Producten erst durch neuere Beobachtungen, namentlich durch die von Pelouze über die

Digitized by Google

Zersetzung der Gerbsäure und Gallussäure bei der trockenen Destillation nachgewiesen und erklärt worden.

Die organischen Säuren verhalten sich, der trocknen Destillation unterworfen, wie die übrigen organischen Stoffe, ja sie sind es, die den Vorgang derselben zumeist erklärt und eine richtige Vorstellung der sie begleitenden Erscheinungen gegeben haben (s. Destillation, trockne).

Im krystallisirten Zustande bis 100° erhitzt, verlieren sie zuerst Krystallwasser, dann Hydratwasser. Ueber 100°, bis etwa 200° erhitzt, verlieren manche Säuren auch basisches Wasser und stellen alsdann Säuren dar, die sich mit einer geringeren Anzahl von Atomen der Salzbasen verbinden, als die mehrbasische Säure, aus welcher sie entstanden sind. Durch Wiederaufnahme dieses Wassers können sie wieder in die ursprüngliche Säure übergehen. Dieses Verhalten zeigt die Aepfelsäure, aus welcher beim Erhitzen zwei Säuren entstehen, die Pelouze Maleïn- und Paramaleïnsäure genannt hat, und die identisch sind mit der Fumar- und Equisetsäure; aus der Weinsäure entstehen beim Erhitzen die Tartrel- und Tartrilsäure. Unter den anorganischen Säuren zeigt die Phosphorsäure das nämliche Verhalten. Die Einwirkung der Wärme auf organische Säuren, die einfach nur auf einer Abscheidung von Wasser beruht, kann zum Theil durch Einwirkung von Salzbasen, namentlich des Silberoxyds und Bleioxyds vertreten werden. Diese Producte werden nicht Brenzsäuren genannt.

Beim weiteren Erhitzen (über 200°) destilliren die organischen Säuren entweder unverändert, oder sie werden zersetzt, indem Kohlensäure und Wasser abgeschieden werden und eine neue Säure entsteht. Die unter diesen Umständen gebildeten Säuren sind die eigentlichen Brenzsäuren. Die Einwirkung der Hitze lässt sich durch kein anderes Mittel ersetzen. Es ist nicht gelungen, die Brenzsäuren wieder in ihre ursprüngliche Säuren zurückzuführen. —

Die Brenzsäuren werden theils als Destillat, theils als Sublimat oder als Rückstand bei einer bestimmten Temperatur erhalten. Einige derselben werden bei stärkerem Erhitzen weiter zersetzt, indem abermals Kohlensäure und Wasser abgeschieden werden und eine neue Brenzsäure gebildet wird. Bei ungleicher Erhitzung können diese beiden Brenzsäuren gleichzeitig erhalten werden.

Man bezeichnet die Brenzsäuren mit dem Namen der ursprünglichen Säure, indem man ihre Entstehung durch Vorsetzung der Silben »Brenz-« oder »Pyro-« andeutet. Daher Schleimsäure, Brenz- oder Pyroschleimsäure. Bei Säuren, aus welchen zwei Brenzsäuren entstehen, wird der Name der zuerst entstehenden entweder aus dem Namen der ursprünglichen Säure mit der Vorsilbe »Meta-« oder durch Versetzung der Buchstaben des Namens dieser gebildet. Die zweite Brenzsäure wird mit Brenz- oder Pyro- bezeichnet. Z. B. Meconsäure, Komensäure oder Metameconsäure, Brenz- oder Pyromeconsäure, Gallussäure, Ellagsäure oder Metagallussäure, Brenz- oder Pyrogallussäure.

Die Brenzsäuren enthalten stets eine geringere Anzahl von Atomen, als die Säuren, woraus sie entstanden sind. Eben so enthalten sie eine geringere Anzahl von Sauerstoffprocenten als jene.

Je gröfser die Anzahl von Atomen ist, aus welchen das Atom einer organischen Säure besteht, desto gröfser ist die Wahrscheinlichkeit des Entstehens von Brenzsäuren bei der Destillation derselben. Die einfach-

Digitized by Google

sten Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure liefern keine Brenzsäuren, da sie selbst die flüchtigen Endproducte sind, welche bei der vollständigen Zersetzung aller organischen Stoffe entstehen können. Sie werden nicht Brenzsäuren genannt.

Die aus einbasischen Säuren entstehenden Brenzsäuren sind stets wieder einbasische Säuren. Aus den zweibasischen Säuren entstehen entweder eine oder zwei Brenzsäuren, die einbasisch sind.

Die dreibasischen Säuren liefern zwei einbasische oder eine zweibasische und eine einbasische Brenzsäure.

Die Entstehung der Brenzsäuren wird am deutlichsten aus der folgenden Uebersicht, der am besten untersuchten Brenzsäuren:

1 At. Schleimsäure	=	C_{12}	H_{16}	O_{14}
— 2 At. Kohlensäure		C_2		O_4
— 5 At. Wasser			H_{10}	O_5
= 1 At. Brenzschleimsäure		C_{10}	H_6	O_5
1 At. Meconsäure	=	C_{14}	H_8	O_{14}
— 2 At. Kohlensäure		C_2		O_4
— 2 At. Wasser			H_4	O_2
= 1 At. Komensäure		C_{12}	H_4	O_8
1 At. kryst. Komensäure	=	C_{12}	H_8	O_{10}
— 2 At. Kohlensäure		C_2		O_4
— 1 At. Wasser			H_2	O
= 1 At. Pyromeconsäure		C_{10}	H_6	O_5
1 At. Citronsäure	=	C_{12}	H_{10}	O_{11}
— 2 At. Kohlensäure		C_2		O_4
— 1 At. Wasser			H_2	O
= 2 At Brenzcitronsäure		C_{10}	H_8	O_6
1 At. Gallussäure	=	C_7	H_6	O_5
— 1 At. Kohlensäure	=	C		O_2
= 1 At. Pyrogallussäure	=	C_6	H_6	O_3
— 1 At. Wasser			H_2	O
= 1 At. Metagallussäure		C_6	H_4	O_2

S.

Breunerit s. Magnesitspath.

Brewsterit. Ein zu Ehren des englischen Naturforschers Brewster benanntes Mineral. Es kommt theils massig, theils in Krystallen des zwei- und eingliedrigen Systems vor, die sich auf eine schiefe rectanguläre Säule beziehen, deren Endflächen sich zu den Seitenflächen unter 93° 40′ neigen. Es ist glas- und auf den, den schmalen Seitenflächen der rectangulären Säule entsprechenden, Theilungsebenen perlmutterglänzend, durchsichtig, nur zufällig gefärbt; hat ein specif. Gewicht = 2,12—2,20 und kommt dem Apatit an Härte gleich. Vor dem Löthrohr wird es undurchsichtig, schäumt auf und schmilzt schwierig zu einem blasigen Glase. Nach A. Connell enthält es in 100 Thln 55,67 Kieselsäure, 17,49 Alaunerde, 8,32 Strontian, 6,75 Baryt, 1,35. Kalk, 12,58 Wasser und eine Spur von Eisenoxyd, und kann somit

Digitized by Google

durch $(3\,\left.\begin{matrix}Sr\,O\\Ba\,O\end{matrix}\right\} + Si\,O_3) + 4\,(Al_2\,O_3 + 3\,Si\,O_3) + 18\,H_2\,O$ ausgedrückt werden. Man hat es, von Strontian begleitet, zu Strontian in Argyleshire aufgefunden. *R.*

Brochantit. Ein zu Ehren des französischen Mineralogen Brochant benanntes Mineral. Es kommt in kleinen, dem ein- und einaxigen Systeme angehörigen Krystallen vor, namentlich in Formen, die sich auf eine gerade rhombische Säule von 117° beziehen lassen. Es ist durchsichtig, glasglänzend, smaragdgrün, härter als Kalkspath und hat ein specif. Gewicht = 3,80 — 3,87. Vor dem Löthrohr kommt es, unter Wasserverlust, zum Schmelzen und lässt sich auf der Kohle zu einem Kupferkorn reduciren. Nach den Untersuchungen von Magnus kann es durch die Formel $(3\,Cu\,O + S\,O_3) + 3\,H_2\,O$ bezeichnet werden. Man hat es, mit Malachit und Rothkupfererz, zu Ekatharinenburg in Sibirien und auch zu Rezbanya in Ungarn gefunden. *M.*

Brod s. Brot.

Broddbo-Tantalit s. Tantalit.

Brogniartit (Glauberit). Ein nach dem französischen Mineralogen Brongniart genanntes Mineral. Es erscheint theils in krystallinischen Massen, theils in Krystallen, die dem zwei- und eingliedrigen Systeme angehören, und namentlich in Formen, die sich auf eine schiefe rhombische Säule beziehen lassen, deren Seitenflächen unter 83° 20′ und deren Endflächen zu den Seitenflächen unter 104° 15′ sich neigen. Es ist glasglänzend, durchsichtig, nur zufällig gefärbt; Geschmack schwach salzig; härter als Gyps; specif. Gewicht = 2,73 — 2,8. Vor dem Löthrohr zerknistert es und schmilzt dann zu einem klaren Glase. Nach Brongniart enthält es auf 49 schwefelsauren Kalk 51 schwefelsaures Natron, und muss also mit $(Na\,O + S\,O_3) + (Ca\,O + S\,O_3)$ bezeichnet werden. Man hat es zu Villaruba in Spanien und zu Aussee in Oesterreich, in Steinsalz oder Salzthon eingewachsen, gefunden. *R.*

Brom, ein dem Chlor und Jod höchst ähnlicher einfacher Körper, der 1826 von Balard zu Montpellier zuerst im Wasser des Mittelländischen Meeres und in einigen Fucusarten entdeckt, und in Bezug auf seinen übeln Geruch (*Βρωμος*) benannt worden ist *). Es zeigte sich bald, dass es ein fast beständiger Begleiter des Chlors ist. Wie dieses, kommt es nur in Verbindung mit basenbildenden Metallen vor. Aufser in dem Wasser des Mittelländischen Meeres, ist es gefunden worden in dem des Adriatischen Meeres, der Ost- und der Nordsee, in der reichlichsten Menge in dem des todten Meeres, ferner in allen auf seine Gegenwart untersuchten Salzsoolen, namentlich in deren Mutterlaugen, in allen salzreichen Mineralwassern, im Badeschwamm, im Sphäracoccus crispus (Carraghen), im Lebertbran, in den Häringen, in verschiedenen anderen Seethieren und Seepflanzen.

Zeichen: Br. Atomgewicht = 489,15, Aequivalent, Br_2 = 978,31. (Berzelius.)

---

*) Annal. de Chim. et de Ph. XXXII. 337. Poggend. Annal VIII. 114. Ferner: Löwig, das Brom und seine chemischen Verhältnisse. Heidelberg 1839.

Digitized by Google

Darstellung. Sie beruht im Allgemeinen darauf, dass man auf das Wasser, welches eine Bromverbindung enthält, freies Chlor wirken lässt, wodurch das Brom frei wird, sich durch eine gelbe Färbung der Flüssigkeit zu erkennen giebt, und entweder durch Destillation oder durch Schütteln mit Aether, welcher das Brom auflöst und sich damit abscheidet, isolirt wird. Aber nur das Wasser des todten Meeres ist so reich daran, dass es in seinem natürlichen Zustande so behandelt werden kann. Alle anderen Wasser müssen zuvor durch Abdampfen bedeutend concentrirt und von dem sich dabei absetzenden Kochsalze so viel wie möglich befreit werden. Zur Darstellung des Broms wendet man also stets sogenannte Mutterlaugen an, in denen sich der Gehalt von Bromverbindungen, wegen ihrer Leichtlöslichkeit, concentrirt hat. Am gewöhnlichsten nimmt man dazu die Mutterlaugen von den Salinen, unter denen die bei Kreuznach und die zu Schönebeck die an Brom reichsten zu seyn scheinen.

Am vortheilhaftesten ist das Verfahren von Löwig und Mohr. Man vermischt die Mutterlauge mit höchst fein geriebenem Braunstein und roher Salzsäure, und unterwirft sie der Destillation. Auf 4 Quart Mutterlauge nimmt man ungefähr 1 Unze Braunstein und 5 bis 6 Unzen concentrirter Salzsäure. Zu viel von beiden letzteren hat weniger Nachtheil, als zu wenig, wodurch nicht alles Brom erhalten werden würde. Die Destillation geschieht am besten in einem Kolben, welcher mit einem langen, möglichst engen Kühlrohre von Glas verbunden ist. Die Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, wobei sich der Raum in dem Kolben bald mit rothen Dämpfen erfüllt, die sich in dem wohl abgekühlten Rohre zu liquidem Brom condensiren, welches als ein dunkelrother Streifen mit dem zugleich überdestillirenden Wasser abfliefst. Man fängt es in einem verschliefsbaren, schmalen Gefäfse auf und lässt am besten, für die Aufbewahrung, einen Theil des mit überdestillirten Wassers darüber stehen. Man unterbricht die Destillation, sobald keine rothen Dämpfe mehr erscheinen. Das so erhaltene Brom kann durch Chlor und Salzsäure verunreinigt seyn, von denen man es durch wiederholtes Schütteln mit Wasser befreit.

Eigenschaften. Das Brom ist eine Flüssigkeit; in dickeren Lagen schwarz, undurchsichtig, in dünneren hyacinthroth, durchsichtig. Es hat 2,98 spec. Gew. bei + 15° C. (Löwig), es sinkt in Wasser unter, ohne sich damit zu vermischen. Es hat einen höchst heftigen, chlorartigen Geruch und sein Dampf bringt beim Einathmen dieselben nachtheiligen Wirkungen wie Chlor hervor. Sein Geschmack ist brennend und zusammenschrumpfend. Es färbt organische Substanzen, z. B. die Oberhaut, Holz, Kork u. s. w. gelb oder braun, und bewirkt in gröfserer Menge selbst eine Zerstörung der ersteren und Entzündungssymptome. Innerlich wirkt es als heftiges Gift. Zwischen — 20 und 25° geht es in den festen Zustand über und erstarrt zu einer harten, krystallinischen Masse, die an manchen Stellen ein bleigraues, metallisches Ansehen besitzt, und von der ein Theil selbst bei — 12° C. noch fest bleibt. Es ist sehr flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft mit Leichtigkeit in rothen Dämpfen. Sein Siedepunkt ist = 47° C. (Balard), = 45° Löwig; sein Dampf hat fast die Farbe des salpetrigsauren Gases. Das spec. Gewicht desselben ist 5,3933 nach der Rechnung, oder 5,54 nach dem Versuche (Mitscherlich). Er kann die Verbrennung nicht unterhalten; eine brennende Kerze erlöscht darin

Digitized by Google

bald, indem sich ihre Flamme, gleichwie im Chlor, vorher an der Basis grün, an der Spitze röthlich färbt. Wasserfreies Brom ist ein Nichtleiter der Electricität; dagegen ist seine wässrige Auflösung ein guter Electricitätsleiter, wiewohl dabei nur das Wasser zersetzt wird, ohne dass sich Bromsäure oder Bromwasserstoffsäure bilden.

In Wasser ist das Brom nur wenig löslich; nach Löwig erfordert 1 Th. Brom bei 15° C. 33,3 Theile Wasser, und bildet eine intensivrothe Auflösung, welche den Geruch des Broms, einen herben Geschmack besitzt, noch bei — 20° sich flüssig erhält, aber durch Verdunsten besonders in höherer Temperatur leicht alles Brom verliert. Nach einiger Zeit, vorzüglich aber im Sonnenlicht, wird das Wasser zersetzt, und, unter Entwicklung von Sauerstoffgas, Bromwasserstoffsäure, aber keine Bromsäure gebildet (Löwig). Aufserdem geht das Brom mit dem Wasser eine feste Verbindung ein (s. Bromhydrat).

Auch in Alkohol und leichter noch in Aether ist es auflöslich, wobei es aber allmälig auf die Zusammensetzung dieser Körper wirkt und Verbindungen eingeht (s. Bromäther, Bromal u. s. w.). Pflanzen-Farbestoffe werden davon gebleicht. Stärke wird davon intensiv orangegelb gefärbt.

Brom, Auffindung und Bestimmung desselben. Die blofse Nachweisung der Gegenwart des Broms in Salzgemengen, die selbst nur eine kleine Menge einer Bromverbindung enthalten, ist sehr leicht. Man leitet in die möglichst concentrirte Salzlösung, z. B in die Mutterlauge einer Salzsoole oder eines Mineralwassers, in langsam folgenden Blasen Chlorgas, oder man vermischt sie nach und nach mit concentrirtem Chlorwasser. Ist Brom vorhanden, so nimmt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger tiefe gelbe Farbe an, ganz verschieden von der des Chlorwassers. Man hört mit dem Einleiten des Chlors auf, sobald die Flüssigkeit sich dadurch nicht tiefer färbt. Der Versuch geschieht am besten in einem hohen und möglichst schmalen Glascylinder. Alsdann giefst man auf die Flüssigkeit Aether, etwa $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{6}$ ihres Volums, verschliefst das Gefäfs und schüttelt es sehr heftig um. Der Aether nimmt dabei das Brom auf und scheidet sich in der Ruhe bald wieder ab, mehr oder weniger gelb oder selbst tief hyacinthroth gefärbt. Diese Reaction ist schon hinreichend beweisend für die Gegenwart des Broms. Will man es in Substanz darstellen, so trennt man den Aether sogleich von der Flüssigkeit und schüttelt ihn in einem verschliefsbaren Gefäfse mit etwas kaustischem Ammoniak, welches das Brom aufnimmt und damit Ammoniumbromür bildet. Man darf ihn nicht vorher längere Zeit stehen lassen, weil er sich sonst entfärbt, indem das Brom auf seine Zusammensetzung wirkt und andere Verbindungen eingeht. Die Ammoniaklösung wird dann durch Abdampfen concentrirt und in einem kleinen Kolben, der mit einer gebogenen engen Ableitungsröhre, zur Condensation des Broms, versehen ist, mit etwas sehr feinem Braunsteinpulver und concentrirter Salzsäure vermischt und zum Sieden erhitzt, so lange als noch Tropfen von Brom überdestilliren.

Viel schwieriger ist es, aus einem grofsen Ueberschuss von Chlorverbindungen das Brom quantitativ abzuscheiden. Bei sehr kleinen Mengen ist es bis jetzt ganz unmöglich, auch ist es dann ziemlich zwecklos. Man fällt aus der Flüssigkeit, welche ein Bromür mit Chlorüren vermischt enthält, alles Brom und Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd. Der

Digitized by Google

Niederschlag, ein Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber, wird nach dem Auswaschen und Trocknen geschmolzen und gewogen. Von dem geschmolzenen Kuchen nimmt man so viel, als sich ablösen lässt, wiegt die Masse in einer Kugelröhre ab und schmilzt sie darin, während man einen Strom von Chlorgas darüber leitet. Hierdurch wird das Brom ausgeschieden und die Masse ganz in Chlorsilber verwandelt. Man wiegt dann wieder; die Masse hat nun an Gewicht verloren und man berechnet aus der Gewichts-Differenz den relativen Gehalt an Brom und Chlor in dem angewandten Silberniederschlag. Der Gewichtsunterschied zwischen 1 Aequivalent Chlor und 1 Aeq. Brom verhält sich nämlich zu 1 Aeq. Brom, wie sich der gefundene Gewichtsverlust verhält zur gesuchten Menge des Broms. Diese Methode ist zuerst von H. Rose zur quantitativen Scheidung von Chlor und Jod angewendet worden (s. ferner Chlor, Trennung von Brom).

Die quantitative Bestimmung von freiem Brom und von Brom in Verbindungen geschieht im Allgemeinen auf folgende Weise: Freies Brom wird in Wasser aufgelöst, oder unter Wasser vorsichtig mit überschüssigem Ammoniak behandelt, wobei es sich, unter Entwicklung von Stickgas, vollständig in Bromammonium verwandelt. Die hinreichend verdünnte Flüssigkeit wird mit Salpetersäure übersättigt, und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Das niedergefallene Bromsilber wird nach dem Auswaschen und Trocknen geschmolzen und hierauf gewogen. 100 Theile Bromsilber entsprechen 41,989 Th. Brom.

Ganz ähnlich verfährt man bei der Bestimmung von Bromwasserstoffsäure und von auflöslichen Brommetallen, deren Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird, worauf man etwas freie Salpetersäure hinzufügt. In Wasser unauflösliche Brommetalle werden in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Oft ist es indessen zweckmäfsiger, die Menge des Metalles zu bestimmen, was auf mehrfache Weise, z. B. durch Erhitzen der Verbindung mit Schwefelsäure, geschehen kann, wodurch man ein schwefelsaures Salz erhält, und das Brom aus dem Verlust berechnet.

Dieser letzteren Methode muss man sich auch in der Regel bei der Analyse bromsaurer Salze bedienen, da die Bromsäure mit keiner Base, selbst nicht mit dem Silberoxyd, eine ganz unlösliche Verbindung bildet. Oft kann man die Zusammensetzung dieser Salze auch durch Erhitzen ausmitteln, wenn der Rückstand nämlich aus reinem Brommetall oder aus Metalloxyd besteht. *R.*

Bromacetyl. a) Acetylbromür, Bromaldehyden, Aldehydenbromür, Bromätheroid. Von Regnault entdeckt.

Man kann diesen Körper betrachten, als die dem Aldehyd proportionale Brom-Verbindung des Essigsäure-Radicals.

Formel: $C_4H_6Br_2$.

Zusammensetzung (Regnault):		Berechnet.	Gefunden.
4 At. Kohlenstoff	305,740	23,136	22,474
6 » Wasserstoff	37,438	2,833	2,923
2 » Brom	978,300	74,031	74,603
1 At. Acetylbromür	1661,478	100,00	100,00

½ Vol. Acetylgas	0,9460
½ » Bromgas	2,6967
1 Vol. Acetylbromürgas	= 3,6427

Digitized by Google

Um es darzustellen, vermischt man eine alkoholische Auflösung von Elaylbromür (die Verbindung von Brom mit ölbildendem Gas) mit einer concentrirten Auflösung von Kali in Alkohol, wodurch ein Niederschlag von Chlorkalium entsteht, und die Flüssigkeit, unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruches, von selbst ins Sieden geräth. Man operirt daher in Destillationsgefäfsen, und erhält die Mischung in einer Temperatur von 30 — 40°, wobei sich das Acetylbromür in Gestalt eines knoblauchartig riechenden Gases verflüchtigt. Um es von beigemengtem Alkoholdampfe zu reinigen, darf man sich nicht der concentrirten Schwefelsäure bedienen, von der es zersetzt wird, sondern es geschieht dies dadurch, dass man es durch eine kleine Quantität Wasser und alsdann durch ein langes Chlorcalciumrohr streichen lässt.

Es ist minder flüchtig, als das Acetylchlorür, und lässt sich sehr leicht in einem Kältegemisch von Eis und Kochsalz verdichten, wobei es als eine farblose, äufserst bewegliche Flüssigkeit erscheint, welche etwa eben so flüchtig, wie das Aethylchlorür ist. Ihr specifisches Gewicht ist ungefähr = 1,52, spec. Gewicht des Gases = 3,691 (Versuch von Regnault) = 3,6427 (berechnet). Der Geruch ist knoblauchartig, aber nicht unangenehm; schon bei gewöhnlicher Temperatur geräth sie ins Kochen und bildet ein in Wasser ziemlich leichtlösliches Gas.

b) Acetylbromid, $C_4H_6Br_6$, oder die der Essigsäure proportionale Brom-Verbindung des Acetyls, erhielt Regnault aus dem Bromür, indem er dasselbe, mit Brom vermischt, in einer Glaskugel mehrere Tage dem Sonnenlichte aussetzte. Beim Oeffnen des Gefäfses entwich eine grofse Menge Bromwasserstoffgas, und als die Flüssigkeit mit alkalischem Wasser gewaschen wurde, um das überschüssige Brom wegzunehmen, so fiel eine ölartige Flüssigkeit zu Boden, welche Regnault anfangs für Elaylbromür hielt, mit dem sie grofse Aehnlichkeit besitzt. Sie ist schwerer als Wasser und Schwefelsäure, kocht bei mehr als 100°. Dies Freiwerden von Bromwasserstoffsäure bei ihrer Bildung erklärt sich aus der Einwirkung des überschüssigen Broms auf dieselbe.

Chlor- und Bromwasserstoffsäure zersetzen das Acetylbromür nicht, was aber durch Chlor und Brom geschieht, welche schwere ätherartige Flüssigkeiten abscheiden, die Regnault für Elaylchlorür und -Bromür hält, die aber im ersten Falle, nach Berzelius, ein Gemenge von 1 At. Acetylbromid und 2 At. Acetylchlorid seyn muss. Kalium zerlegt das Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, weil das sich bildende Bromkalium jede fernere Einwirkung hindert; beim Erhitzen hingegen ist die Wirkung sehr heftig, das Kalium wird glühend und es scheidet sich Kohle ab. Es gelingt nicht auf diese Art, das Acetyl abzuscheiden; eben so wenig durch erhitztes metallisches Eisen, wobei sich gleichfalls Kohle absetzte, indem Kohlenwasserstoffgase sich entwickelten. (*Annal. de Ch. et de Ph.* LVIII. 301. u. LX. 326. Auch *Annal. der Ph.* XV. 63 und XVIII. 165.) R.

Bromäther (schwerer Bromäther), eine noch nicht mit Sicherheit bekannte Verbindung. Wenn man, nach Löwig, wasserfreien Aether mit Brom sättigt, die Auflösung 10 bis 12 Tage in einem verschlossenen Gefäfse stehen lässt, und alsdann der Destillation unterwirft, so geht ein Gemenge von Aethylbromür, Bromäther, Bromwasserstoffsäure und Ameisensäure über, während Bromal, mit Bromäther und Bromwasserstoffsäure gemischt, zurückbleibt. Löwig schied

Digitized by Google

den Bromäther aus diesem Rückstande, indem er ihn, mit Wasser vermischt, in einem flachen Gefäfse 24 Stunden stehen liefs, wobei Bromalhydrat krystallisirte. Der auf solche Art erhaltene Bromäther ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmen Geruche und intensiv süfsem Geschmacke. Er ist schwerer, als die Schwefelsäure, und diese Eigenschaft zeichnet ihn vor den übrigen Producten, welche mit ihm gleichzeitig entstehen, ganz besonders aus. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt er sich, und während Brom frei wird, destillirt eine farblose Flüssigkeit über. Durch Schütteln mit Kalilauge und durch Destillation über Aetzkalk lässt er sich wasserfrei darstellen. Dampfförmig über glühenden Kalk geleitet, bildet er ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, Bromcalcium und Kohle. Mit verdünnter Kalilauge gekocht, liefert er Formylbromid, Bromkalium und ameisensaures Kali. Seine Zusammensetzung ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist er ein Gemenge mehrerer Verbindungen. (*Annal. der Pharm.* III. 288. *Pogg. Ann.* XXXVI. 554.) *R.*

Bromätherin s. Elaylbromür.

Bromäthyl (Aethylbromür; Bromwasserstoffäther; Hydrobromnaphta).

Formel: $C_4H_{10}Br_2$.

Zusammensetzung:

4 At. Kohlenstoff	305,75	22,71
10 » Wasserstoff	62,39	4,63
2 » Brom	978,31	72,66
	1346,45	100,00

Serullas, der diese Verbindung entdeckte, hat zu ihrer Darstellung folgende Vorschrift gegeben: Man bringt in eine kleine tubulirte Retorte 40 Theile Alkohol von 0,84 und 1 Th. Phosphor, und fügt durch den Tubulus 7 bis 8 Theile Brom in kleinen Portionen hinzu. Dabei verbindet sich das letztere mit dem Phosphor unter lebhafter Wärmeentwicklung. Man unterwirft dann dieses Gemisch einer gelinden Destillation, sammelt das Destillat in einer gut abgekühlten Vorlage und scheidet daraus durch Wasser das Aethylbromür ab, welches die untere Schicht bildet. Da die Bildung des Bromphosphors immer von einer heftigen Reaction begleitet ist, so schlägt Serullas vor, sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure zu bewirken. Wenn der abgeschiedene Aether sauer seyn sollte, so muss er mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit geschüttelt werden.

Das Aethylbromür bildet sich auch bei directer Einwirkung des Broms auf Alkohol und Aether, wiewohl es in diesem Falle von den anderen zugleich auftretenden Producten nicht gut getrennt werden kann. Bonnet hat es indessen durch Destillation von Alkohol mit Brom und Antimon erhalten, indem er es aus dem Destillat durch Wasser abschied und über Chlorcalcium rectificirte.

Das Aethylbromür ist eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Aether auflöst, schwerer als Wasser ist, indem sie nach Bonnet bei 10° ein spec. Gew. = 1,355 besitzt, und bei 41° kocht. Unter Wasser lässt es sich ohne Veränderung aufbewahren. *R.*

Digitized by Google

Bromal, $C_4H_2O_2Br_6$, von Löwig zuerst dargestellt. Seine Bildung ist ganz analog der des Chlorals. Man fügt zu 1 Th. wasserfreiem Alkohol, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, welche mit einer gleichfalls tubulirten Vorlage und einem pneumatischen Apparat verbunden ist, allmälig mittelst eines bis in den Alkohol reichenden Trichters 13,8 Theile Brom, während man Retorte und Vorlage mit einer Kältemischung umgiebt. Vor jedem neuen Zusatz lässt man die durch die heftige Reaction besonders im Anfange entwickelte Wärme erst wieder zu der anfänglichen Temperatur sinken, erwärmt aber nach geschehener Mischung die Retorte, damit Bromwasserstoffsäure und Bromäthyl, die gleichzeitig entstanden waren, sich verflüchtigen, und führt zuletzt einen Strom trockner Luft hindurch, damit die erstere vollkommen entfernt werde. Die Retorte enthält dann hauptsächlich Bromalhydrat, aus welchem man durch Destillation mit dem dreifachen Volum concentrirter Schwefelsäure das Bromal abscheidet, das zur Befreiung von anhängender Säure und Wasser über gebranntem Kalk rectificirt wird.

Nach Aimé soll man Bromal auch erhalten, wenn man Alkohol und Salpetersäure mischt, und alsdann Brom hinzufügt, wobei sich Stickstoffoxydgas entwickelt. (*Ann. de Chim. et Phys.* 1837. *Fevr. p.* 217.)

Das reine Bromal ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich etwas fettig anfühlt, und auf Papier einen später wieder verschwindenden Fettfleck macht; ihr spec. Gew. ist = 3,34, und ihr Siedepunkt liegt über 100°, wobei sie unverändert überdestillirt. Sie besitzt einen stark brennenden, scharfen und lange anhaltenden Geschmack, und einen durchdringenden Geruch, welcher die Augen heftig zu Thränen reizt. In Wasser ist das Bromal leicht löslich, und ebenso in Alkohol und Aether. Diese Auflösungen besitzen seinen Geruch und Geschmack, reagiren neutral und fällen auch Silbersalze nicht. Auch Brom, Schwefel und Phosphor löst es auf. Chlor, so wie rauchende Salpetersäure, zersetzen es, während Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure keine Wirkung äufsern. Löwig giebt als ein Kennzeichen seiner Reinheit an, dass es, mit Schwefelsäure vermischt, nicht rauchen dürfe, was, im Fall dies stattfände, einen Gehalt an schwerem Bromäther anzeigen würde. Von wasserfreien Metalloxyden erleidet es keine Veränderung, wasserhaltige zersetzen es jedoch schon in gelinder Wärme, wobei ein Brommetall, Ameisensäure und Bromformyl gebildet werden.

Berzelius betrachtet das Bromal als eine Verbindung von Formylbromid und Bromkohlenoxyd; $= (C_2H_2 + Br_2) + 2\,(CO + Br_2)$.

R.

Bromalhydrat. Formel: $C_4H_2O_2Br_6 + 4$ aq. (Löwig). Man erhält es leicht, wenn man Bromal in einer Schaale der feuchten Luft aussetzt, wobei es sich in kurzer Zeit vollständig in blendendweifse Krystalle des Hydrats verwandelt. Fügt man zu Bromal eine kleine Menge Wasser, so setzen sich aus der klaren Flüssigkeit nach 8 Tagen oder länger sehr grofse wasserhelle Krystalle ab, welche in der Form denen des Kupfervitriols ähnlich sind. Sie haben ganz den Geruch und Geschmack des Bromals, und sind in Wasser leicht auflöslich. Schwefelsäure zersetzt sie, und scheidet flüssiges Bromal daraus ab. Sie schmelzen schon in der Wärme der Hand. *R.*

Bromaldehydén s. Bromacetyl.

Bromalkalien s. Unterbromigsaure Salze.

Digitized by Google

Bromammonium (bromwasserstoffsaures Ammoniak), $N_2H_8Br_2$. Dieses Salz kann theils durch directe Vereinigung von gleichen Volumen Bromwasserstoff- und Ammoniakgas, oder durch Sättigung der flüssigen Säure mit flüssigem Ammoniak, theils durch Zusammenbringen von Brom und Ammoniak erhalten werden, wobei im letzteren Falle sich Stickgas entwickelt. Es ist eine feste weifse Salzmasse von scharfem salzigem Geschmack, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol löst, und daraus in Würfeln krystallisirt; an feuchter Luft wird es gelb und reagirt dann sauer. Es ist ohne Zersetzung flüchtig. Durch die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure wird es in eine gelbe Masse verwandelt, während Brom frei wird (H. Rose). *R.*

Bromamyl, Amylbromür, bromwasserstoffsaures Amilén, $C_{10}H_{22}Br_2$, von Cahours dargestellt und analysirt. Es entsteht durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Kartoffelfuselöl, welches von Cahours als ein dem Alkohol analoger Körper betrachtet wird und aus $C_{10}H_{22}O$ + aq. bestehen soll. Das Radical dieser Verbindung nennt er Amilén. Das Bromür wird auf dieselbe Art erhalten, wie das Bromäthyl. Es ist flüssig, farblos, flüchtig, schwerer als Wasser, besitzt einen scharfen Geschmack und einen zugleich knoblauchartigen und pikanten Geruch. Am Licht, selbst im Sonnenlichte, verändert es sich nicht; durch einen brennenden Körper lässt es sich, wiewohl schwierig, entzünden, und brennt mit einer grünlichen Flamme. Durch kaustische Alkalien wird es langsam zersetzt, wobei sich Brommetalle bilden. In Alkohol und Aether ist es auflöslich. *R.*

Bromarsin s. Kakodylbromür.

Brombenzoësäure, $C_{28}H_{18}Br_2O_8$ + 2 aq., von Peligot entdeckt und analysirt, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf benzoësaures Silberoxyd. Hierbei bildet sich Bromsilber und Bromwasserstoff, indem der Sauerstoff des Silberoxyds in 2 Atomen Salz zu der Zusammensetzung der Säure tritt, von welcher zugleich, unter Abscheidung von 1 Aeq. Wasserstoff, 1 Aeq. Brom aufgenommen wird. Die Einwirkung ist so heftig, dass bei unmittelbarer Berührung des Salzes mit dem Brom Entzündung und Zerstörung eintritt. Am besten ist es, in ein verschliefsbares Gefäfs, auf dessen Boden das Silbersalz liegt, eine offene Röhre mit Brom zu stellen und 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen. Die gebildete Säure zieht man nachher mit Aether aus, wobei das Bromsilber zurückbleibt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt sie als ein Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt. Zur vollständigen Reinigung ist es am besten, sie an Kali zu binden, die Lösung durch Thierkohle zu entfärben und die Säure dann durch Salpetersäure abzuscheiden.

Die Brombenzoësäure ist farblos, in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; sie schmilzt bei 100° und verflüchtigt sich bei 250° fast ganz unzersetzt. Ihr Dampf verbrennt mit grüner, rufsender Flamme. Ihre wässrige Lösung giebt mit Silbersalzen kein Bromsilber. Durch Chlor wird sie in keiner Form zersetzt. Mit den Basen bildet sie, ohne sich zu zersetzen, zum Theil krystallisirbare Salze, die auf 1 Atom Säure 2 At. Basis enthalten. (*Annal. der Pharm.* XXVIII. 246.) *R.*

Bromcyan. Formel $C_2N_2Br_2$. Zusammensetzung: Brom 74,78, Cyan 25,22. Von Serullas entdeckt und beschrieben. Man erhält

Digitized by Google

es auf folgende Weise: Man bringt in eine kleine Tubulatretorte oder auch in ein langes Glasrohr zwei Theile getrockneten Cyanquecksilbers, taucht das Gefäfs in kaltes Wasser oder in eine künstliche Kältemischung, und fügt einen Theil Brom hinzu. Die Wirkung ist sehr lebhaft, und ohne sorgfältige Abkühlung würde die Temperatur so hoch steigen, dass ein grofser Theil des Broms sich verflüchtigen würde. Es entsteht Bromquecksilber und Bromcyan, welches letztere sich bald in langen Nadeln sublimirt und durch gelinde Erwärmung in eine kalt gehaltene Vorlage getrieben wird.

Nach Löwig erhält man es auch, wenn man so lange Brom in sehr kleinen Antheilen mit Cyanwasserstoffsäure vermischt, als noch seine Farbe verschwindet und bis die Flüssigkeit anfängt, röthlich zu werden, während man die Mischung sorgfältig abkühlt. — Während dieser Operation bilden sich weifse nadelförmige Krystalle, durch deren zunehmende Menge das Ganze sehr bald zu einer dicken Masse gesteht. Man presst dieselben nun entweder aus, oder besser, man erwärmt sie zur Austreibung des Bromcyans sehr gelinde.

Das Bromcyan ist im Aeufseren dem Jodcyan höchst ähnlich, doch besitzt jenes einen noch durchdringenderen stechenden Geruch als dieses und ist noch flüchtiger, denn schon bei 15° C. nimmt es Gasform an (nach Bineau ist es jedoch bei 40° noch fest); beim Erkalten krystallisirt es augenblicklich; auch löst es sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als Jodcyan. Es ist äufserst giftig, entfärbt Lackmus- und Kurkumapapier, und seine wässerige Auflösung röthet das erstere nicht.

Mit Phosphor langsam erwärmt, bildet es Bromphosphor, wiewohl der gröfste Theil sich unzersetzt verflüchtigt. Erhitzt man Antimon in seinen Dämpfen, so erhält man Bromantimon und Cyan. Wird eine concentrirte Auflösung mit Quecksilber behandelt, so sind die Producte gleichfalls Bromquecksilber und Cyan. Die wässerige Auflösung des Bromcyans hinterlässt beim langsamen Verdunsten einen Rückstand von Brom- und Cyanammonium, gemengt mit bromsaurem Ammoniak. Mit wässriger schwefliger Säure liefert es Schwefelsäure, Brom- und Cyanwasserstoffsäure. Von Schwefel-, Salpeter- und Chlorwasserstoffsäure wird es ohne Zersetzung aufgelöst. Mit einer Auflösung von Kali giebt es, nach Serullas, Cyankalium und Bromkalium. Die gesättigte Flüssigkeit entfärbt Lackmus, und entwickelt durch Zusatz von Säuren den Geruch des Bromcyans. Mit Eisenoxydsalzen giebt es einen grünen Niederschlag.

Nach den Versuchen von Bineau enthält es im gasförmigen Zustande ein halbes Volumen Cyangas, und das specif. Gew. seines Gases ist demnach = 3,607. *R.*

Bromcyan-Ammoniak. Nach den Untersuchungen von Bineau vereinigen sich beide Körper mit einander in zwei Verhältnissen, zu einer festen und einer flüssigen Verbindung.

a) Flüssiges, $C_2N_2Br_2 + 6\ N_2H_6$, erhält man, wenn man Bromcyan in Ammoniakgas bringt, wobei in den ersten Momenten eine sehr lebhafte Absorption des letzteren stattfindet. Wenn dieselbe so vollständig als möglich erfolgt ist, so hat sich das Bromcyan in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Diese Verbindung riecht nach Ammoniak, welches beim Zutritt der Luft zum Theil entweicht, bei gelindem Erwärmen aber (schon durch die Wärme der Hand) mit Aufbrausen sich ent-

Digitized by Google

wickelt. In allen diesen Fällen verwandelt sich die Verbindung in die feste Verbindung.

b) Festes, $C_2N_2Br_2 + 2\,N_2H_6$. Es wird auf die bei a) angeführte Art erhalten. Es erscheint in farblosen Nadeln oder als weifse pulverige Masse, ist geruchlos, aber von äufserst scharfem Geschmack. In Wasser löst es sich leicht auf. Es kann durch Behandlung mit Ammoniakgas wieder in die flüssige Verbindung verwandelt werden. An der Luft verändert es sich nicht. Aus seiner Auflösung fällen Silbersalze einen gelblichweifsen, in Ammoniak, nicht aber in Salpetersäure, löslichen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es im festen Zustande gleichwie in der Auflösung zersetzt, indem sich Brom entwickelt, und Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure haben eine ähnliche Wirkung. Dampft man die wässrige Auflösung ab, so erhält man die Verbindung ohne Zersetzung wieder. Dies Bromcyan-Ammoniak schmilzt bei anfangender Glühhitze und geräth ins Sieden durch Entwicklung von Ammoniak; dann sublimirt sich Bromammonium, und bei Rothglühhitze bleibt Mellon zurück. *R.*

Bromhydrat, von Löwig entdeckt, erhält man theils beim Zusammenbringen von Brom mit wenig Wasser, und Aussetzen des Gemenges einer Temperatur von 0°, theils beim Hindurchleiten von Bromdämpfen durch mit Wasser befeuchtete Gefäfse bei + 4 bis 5° C. Es erscheint im ersten Falle in regulären Octaëdern von rother Farbe, im letzten als eine blättrige krystallinische Masse; über 15° C. zersetzt es sich. Seine Atom-Zusammensetzung ist noch nicht bekannt. *R.*

Bromige Säure. Die Darstellung einer niedrigeren Oxydationsstufe als die Bromsäure gelang weder Löwig noch Balard. Der Erstere behandelte theils Brom mit Chloroxyd, was auch Balard versuchte, theils destillirte er Bromkalium mit Bromwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, theils löste er Brom in Bromsäure auf. Auch durch die Einwirkung von Superoxyden entsteht aus dem Brom nur Bromsäure. Dennoch zeigt die Existenz bleichender Verbindungen des Broms, dass, wenn man dieselben analog den Chlorverbindungen betrachtet, es wohl eine bromige oder unterbromige Säure geben dürfte. S. unterbromigsaure Salze. *R.*

Bromindoptén. Feuchtes Indigblau, mit Brom behandelt, liefert eine gelbe Masse, welche bei der Destillation Bromindoptén giebt. Dasselbe gleicht ganz dem Chlorindoptén, besitzt aber einen angenehmeren süfsen Geruch, und ist wahrscheinlich jenem entsprechend zusammengesetzt. Mit Kali behandelt liefert es Bromindatmit, welches entweicht, und bromindoptensaures Kali, welches in Wasser schwerer auflöslich ist, als die entsprechende Chlorverbindung. *R.*

Bromisatin. Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigs erhält man ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin. Es bleibt eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Das Bromisatin gleicht dem Chlorisatin. Erdmann fand darin 44,1 Proc. Kohlenstoff. Nach Analogie der Chlorverbindung ist es $= C_{16}H_8N_2O_4Br_2$. Gegen Kali verhält es sich wie Chlorisatin. Die Bildung von bromisatinsaurem Kali erfolgt schon in der Kälte bei längerem Stehen.

Erdmann über diese Verbindungen im *Journ. f. pract. Chem.* XIX. 358. *R.*

Digitized by Google

Bromjod. a) **Jodbromür** erhält man nach **Balard**, wenn man Brom mit überschüssigem Jod erhitzt. Es geht dabei eine feste Verbindung über, welche sich in rothbraunen Dämpfen verflüchtigt, die sich zu kleinen farrenkrautähnlichen Krystallgruppen von brauner Farbe verdichten. **Serullas** giebt an, dass sich beim Zusammenbringen von Brom mit Formylsuperjodid ein Bromjod bilde, welches bei der Zersetzung durch kaustisches Kali eine Abscheidung von Jod wahrnehmen lasse. b) **Jodbromid** entsteht aus dem vorigen durch einen Zusatz von Brom, erscheint als eine dunkelbraune, in Wasser auflösliche Flüssigkeit, welche Lackmuspapier bleicht, widerlich riecht und einen zusammenschrumpfenden Geschmack besitzt. Durch den Einfluss des Sonnenlichts bildet es Jodsäure und Bromwasserstoffsäure, und durch Alkalien wird es unter Bildung von jodsauren Salzen und Brommetallen zersetzt. Dem elektrischen Strom ausgesetzt, wird es in seine Elemente zerlegt, von denen das Brom am positiven, das Jod am negativen Pole sich sammelt, ohne dass sich eine Säure derselben bildet. **Löwig** hat ein Hydrat des Jodbromids beschrieben, welches man durch Zusammenbringen der Bestandtheile mit Wasser bei — 2° oder — 3° erhält. Es bildet braungelbe Krystalle oder krystallinische Massen von herbem Geschmack und Geruch, welche bei + 4° schmelzen, und zwei Schichten bilden, wovon die eine Bromjod, die andere eine gesättigte Auflösung desselben in Wasser ist. Nach Versuchen von **Löwig** soll diese Verbindung aus 1 At. Jod, 1 At. Brom und 5 At. Wasser bestehen, was nicht richtig seyn kann, wenn sich bei der Zersetzung des Bromids durch Alkalien nur jodsaures Salz und Brommetall bildet, und weder Jod noch Brom abgeschieden werden. Sie würde danach auf 1 At. Brom 5 At. Jod enthalten. *R.*

Bromkiesel, $SiBr_6$. Von **Serullas** zuerst dargestellt, wird ganz nach derselben Methode, wie das Aluminiumchorid erhalten, indem man nämlich Bromdampf über ein glühendes, inniges Gemenge von Kohle und Kieselsäure leitet. Der gebildete Bromkiesel wird in einer mit Eis abgekühlten Vorlage condensirt. Man bringt ihn dann in eine Retorte, und schüttelt ihn, zur Entfernung von freiem Brom, mit Quecksilber; die Temperatur steigt dabei, und das Ganze verwandelt sich in einen dicken Brei. Hierauf destillirt man, wobei der reine Bromkiesel übergeht. Bei dieser Einwirkung des Broms auf das kohlige Gemenge bildet sich gleichzeitig etwas Bromkohlenstoff.

Der Bromkiesel ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dicke weifse Dämpfe verbreitet und von beigemengtem Bromkohlenstoff etwas ätherartig riecht. Sie erstarrt bei — 12° bis — 15° C., und siedet bei 148° bis 150° C.; sie sinkt in Schwefelsäure unter und zerfällt dabei nach einiger Zeit in Kieselsäure und Brom, welches letztere aus der durch die Schwefelsäure zersetzten Bromwasserstoffsäure entsteht. Vom Wasser wird der Bromkiesel rasch und unter starker Erhitzung zersetzt, mit Kalium erwärmt, erfolgt seine Zerlegung unter Detonation. *R.*

Bromkohlenstoff. Die Verbindungen zwischen beiden Elementen sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Was **Serullas** unter dem Namen »liquider Bromkohlenstoff« beschrieben hat, ist oder enthält wahrscheinlich Formylbromid ($C_2H_2Br_6$). Er erhielt ihn durch Einwirkung von Brom auf Formyljodid (*Poggend. Annal.* IX 339 u. XV. 70). Nach **Löwig** erhält man einen festen Bromkohlenstoff, wenn man Brom

Digitized by Google

bis zur Sättigung in Alkohol löst und dann bis zur Entfärbung eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol zumischt. Nach dem Vermischen mit Wasser und gelindem Verdunsten bleibt die Verbindung als ein Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt. In reichlicherer Menge erhält man sie, wenn man Brom längere Zeit auf Aether wirken lässt und dann partiell destillirt. Es geht Bromwasserstoffsäure und ein farbloses Oel über. Zu dem bräunlichen Rückstande mischt man eine Lösung von Kalihydrat, wobei sich eine weifse voluminöse Masse abscheidet, die man mit Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme schmilzt.

Dieser Körper bildet weifse, kampferartige, fettig anzufühlende, leicht zerreibliche Schuppen, riecht sehr gewürzhaft, schmeckt scharf brennend, hintennach kühlend und anhaltend süfs. Er schmilzt unter Wasser bei 50°, ist sehr flüchtig und sublimirt sich in perlmutterglänzenden Nadeln. In Wasser ist er wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Er wird weder von Säuren, noch von Alkalien zersetzt, Nach Löwig's nicht hinreichend stimmender Analyse soll er CBr_2 seyn (*Poggend. Annal.* XVI. 376.). Völckel erhielt auf dem von Löwig angegebenen Wege keinen Bromkohlenstoff. Andern gelang es nicht, diesen Körper zu erhalten. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. XLI.*) *R.*

Bromkohlenwasserstoff s. Elaylbromür.

Brommetalle.

Die einzelnen siehe unter dem Namen der einzelnen Metalle.

Die Verbindungen des Broms mit den Metallen haben in vieler Hinsicht grofse Aehnlichkeit mit den Chlormetallen. Mehre Metalle vereinigen sich mit dem Brom schon bei blofser Berührung, und oft steigert sich die dabei erfolgende Einwirkung beider Körper auf einander bis zu einer lebhaften Feuererscheinung. Von dieser Art sind Kalium, Arsenik, Antimon, Zinn. Zuweilen ist es indessen nöthig, damit eine Verbindung entstehe, eine erhöhete Temperatur anzuwenden; so muss man Eisen, Wismuth, Quecksilber mit Brom erhitzen, wenn sie sich mit ihm verbinden sollen; und endlich giebt es Metalle, wie z. B. Silber, Gold, Platin, welche sich auch unter Anwendung von Wärme nicht auf directem Wege mit Brom verbinden lassen. Auch bei dem Contact von Brom mit Metalloxyden, theils auf trocknem, theils auf nassem Wege, erfolgt die Bildung von Brommetallen. Im ersteren Falle wird dabei der Sauerstoff des Oxyds in Freiheit gesetzt, wie es beim Silberoxyde schon in gewöhnlicher Temperatur, bei den Alkalien und alkalischen Erden in der Glühhitze der Fall ist; im letzteren hingegen tritt er an einen Theil des Broms, bildet Bromsäure, und es entsteht also neben dem Brommetall gleichzeitig ein bromsaures Salz. Auf manche Metalloxyde hat indessen das Brom keine Wirkung, oder die Wirkung wird erst durch die Gegenwart von Wasser hervorgebracht und liefert dann andere Producte, als die zuvor erwähnten (s. Brom, Verhalten zu Metalloxyden). Selbst schwächere Säuren vermag das Brom aus ihrer Verbindung mit Basen zuweilen auszutreiben; so fand Balard, dass es im Glühen die kohlensauren Alkalien zersetzt, welche bei dieser Gelegenheit ein aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Sauerstoff bestehendes Gasgemenge liefern. Endlich — und dies ist der gewöhnliche Weg zur Hervorbringung der meisten Brommetalle — gehen sie aus der directen Vereinigung der Bromwasserstoffsäure mit Metalloxyden hervor.

Die Brommetalle sind gröfstentheils in Wasser auflöslich, und dann

Digitized by Google

in gewöhnlicher Temperatur fest, in der Regel krystallisationsfähig. Häufig sind sie in der Wärme schmelzbar, und dies ist besonders bei denjenigen der Fall, deren Metalle zu den elektro-negativen gehören; diese sind dann ziemlich flüchtig, doch immer weniger, als die entsprechenden Chlormetalle. Wie es scheint, so sind die Brommetalle mit den Chlormetallen isomorph.

In ihren Auflösungen werden Niederschläge hervorgebracht durch Silber-, Blei- und Quecksilberoxydulauflösungen. Chlor zersetzt sie; es entstehen Chlormetalle und Brom oder Chlorbrom. Aehnlich wirkt Salpetersäure, welche die farblosen Auflösungen der Brommetalle beim Erwärmen gelb färbt, und aus ihnen das Brom im freien Zustande entwickelt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt gleichfalls Brom aus ihnen, gemengt mit Bromwasserstoffgas und schwefliger Säure, wiewohl einige, z. B. Quecksilberbromid, durch Schwefelsäure nicht zersetzt werden. Chlorwasserstoffgas zersetzt sie in der Glühhitze. Nach Balard werden sie von unterchloriger Säure so zerlegt, dass sich Chlorbrom, ein Chlormetall und ein bromsaures Salz bilden.

Die Brommetalle vereinigen sich zuweilen mit Bromwasserstoffsäure und bilden damit saure Salze, wie dies beim Kupferbromür, Bromsilber, Antimonbromid u. s. w. der Fall ist. Andererseits bilden sie mit Metalloxyden basische Salze, Oxybromüre, welche in manchen Fällen durch Wasser zersetzt werden. Nach Serullas geben die Oxybromüre vom Arsenik und Antimon, wenn man sie auch bei einer Temperatur, wobei schon ihre Zersetzung beginnt, getrocknet, bei fernerem Erhitzen dennoch Wasser, Oxyd und Brommetall, woraus derselbe geschlossen hat, dass das Wasser in ihnen nicht ein Hydrat bilde, sondern dass diese Verbindungen wirklich basische bromwasserstoffsaure Salze seyen, eine Annahme, die durchaus nicht zulässig ist. Serullas in den *Ann. Chim. Phys.* XXXVIII. 318. *Poggend. Ann.* XIV. 114.

Die Brommetalle bringen Doppelsalze hervor, indem sie sich unter einander verbinden. So kennt man Verbindungen der alkalischen Bromüre mit Bromeisen, Brommagnesium, Bromblei, Bromquecksilber, Bromsilber, Bromgold. Sie sind besonders von Löwig und von Bondorff untersucht worden. *R.*

Bromnaphtalase u. Bromnaphtalin s. Naphtalinbromür.

Bromoform s. Formylbromid.

Bromosamid s. Salicylbromid.

Bromphosphor. Das Brom bildet mit dem Phosphor zwei Verbindungen.

a) Phosphorsuperbromür P_2Br_6, (Bromphosphor im Minimum,) bildet sich bei einem Ueberschusse von Phosphor. Das Brom wirkt auf den Phosphor bei bloſser Berührung sehr lebhaft ein, so dass gewöhnlich eine Feuererscheinung die Verbindung beider Körper begleitet. Die beste Methode, das Superbromür darzustellen, hat H. Rose angegeben. Man bringt nämlich Brom in ein Glas mit weiter Oeffnung, die durch einen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und stellt dann Glasröhren hinein, welche unten zugeschmolzen und mit trocknem Phosphor gefüllt sind. Man verschlieſst das Glas, und stellt es längere Zeit hin. Man findet dann nach einigen Wochen das Phosphorsuperbromür in hinreichender Menge gebildet, und hat es nur noch durch mehrmalige Destillation

Digitized by Google

von aufgelöstem Phosphor zu befreien. Nach Löwig bringt man in den unteren verschlossenen Theil einer Glasröhre Phosphor, darüber Quecksilberbromür oder Bromid, erhitzt letzteres zuerst und dann den Phosphor, worauf man das Superbromür in einer abgekühlten Vorlage auffängt.

Es bildet eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft starke weifse Dämpfe ausstöfst, wie Bromwasserstoffsäure riecht, im wasserfreien Zustande Lackmus nicht röthet, und bei — 15° noch nicht erstarrt.

Nach Balard wirkt diese Verbindung sehr heftig auf Wasser, entwickelt viel Wärme und liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Nach Löwig hingegen geht ihre Zersetzung in Wasser von 8° nur langsam von Statten; sie sinkt in Gestalt eines Oels darin unter und erst durch langes Schütteln wird die Zersetzung vollständig. In Wasser von 25° zersetzt sie sich aber sehr lebhaft und in kurzer Zeit. Das Brom kann durch Chlor ausgeschieden werden. Phosphor ist in dieser Verbindung auflöslich, und liefert eine Flüssigkeit, welche brennbare Körper entzündet.

b) Phosphorsuperbromid P_2Br_{10}, (Bromphosphor im Maximum) entsteht durch Hinzutreten von Brom zu dem vorigen. Es ist fest, citronengelb, schmilzt in der Wärme zu einer rothen Flüssigkeit, und verflüchtigt sich in Dämpfen von gleicher Farbe. Es kann auch durch Erkalten der geschmolzenen oder dampfförmigen Substanz krystallisirt erhalten werden. An der Luft raucht es und zersetzt das Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure. Von Metallen und Metalloxyden wird es zersetzt, indem sich Brommetalle und Phosphormetalle oder phosphorsaure Salze bilden. *R.*

Bromphosphor-Ammoniak (Phosphorsuperbromür-Ammoniak). Von H. Rose entdeckt und näher untersucht. Wird flüssiges Phosphorsuperbromür mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so bildet sich unter starker Erwärmung eine weifse pulverige Masse, welche in allen Eigenschaften dem Phosphorsuperchlorür-Ammoniak ähnlich ist. Wird bei ihrer Bereitung durch künstliche Abkühlung jede Erhitzung möglichst vermieden, so löst sie sich, wenn auch langsam, doch vollständig in Wasser auf. Durch die Auflösung entsteht phosphorigsaures Ammoniak und Bromammonium. Beim Ausschlusse der Luft, z. B. in einer trocknen Atmosphäre von Kohlensäuregas erhitzt, verwandelt sie sich in Phosphorstickstoff, Bromammonium, freies Ammoniak, Phosphordampf und Wasserstoffgas.

Nach H. Rose's Analyse enthält diese Verbindung 66,9 Procent Brom. Wenn sie, wie schon aus ihrem Verhalten zum Wasser hervorgeht, $= P_2Br_6 + 5\,N_2H_6$ ist, so muss sie aus 66,71 Brom, 8,92 Phosphor, und 24,37 Ammoniak bestehen. *R.*

Bromsäure, Br_2O_5.

Zusammensetzung:

Brom	66,177
Sauerstoff	33,823
	100,000

Die Bromsäure ist die einzige bis jetzt mit Sicherheit bekannte Oxydationsstufe des Broms; sie wurde von Balard entdeckt. Um sie dar-

Digitized by Google

zustellen, verschafft man sich bromsauren Baryt (s. dieses Salz), reibt ihn mit Wasser an, und fügt auf 50 Th. desselben 12 Th. englischer Schwefelsäure, welche zuvor mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt wurde, hinzu, worauf man das Ganze einige Zeit in Digestion setzt. Die so erhaltene Säure enthält aber stets Schwefelsäure, selbst wenn man weniger von der letzteren angewendet hatte, als zur Zersetzung erforderlich ist, und andererseits bleibt eine entsprechende Menge bromsauren Baryts unzersetzt. Man fügt daher zu dem Ganzen nach hinreichender Digestion so lange eine Auflösung von Barythydrat, als noch eine Trübung entsteht, lässt klar absetzen, und gießt die Flüssigkeit sodann vom schwefelsauren Baryt ab. Das Filtriren durch gewöhnliches Fließpapier muss man vermeiden, da sich die Säure dadurch gelb färbt. Durch gelindes Verdampfen kann man die Säure concentriren, doch darf dies nicht zu weit getrieben werden. Balard giebt an, dass man sie dabei von Syrupsconsistenz erhalten könne; ich bemerkte eine schon viel früher anfangende Zersetzung. Nach jenem Chemiker lässt sie sich auch im luftleeren Raume nicht sehr stark concentriren, ohne sich zu zersetzen.

Man kennt die Bromsäure nur im wasserhaltigen Zustande als eine farblose Flüssigkeit, welche Lackmuspapier anfänglich röthet, aber dann bleicht. Sie schmeckt rein sauer und riecht gewöhnlich entfernt nach Brom. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Brom und Sauerstoffgas, doch soll nach Balard ein kleiner Theil überdestilliren. Von verdünnten Sauerstoffsäuren wird sie nicht zersetzt, wohl aber von concentrirter Schwefelsäure, welche ihr das Wasser entzieht, sowie von den Wasserstoffsäuren, selbst von der Bromwasserstoffsäure. Auch schweflige und phosphorige Säure oxydiren sich auf ihre Kosten zu Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Ihre Sättigungscapacität ist = 6,764 oder $^1/_5$ von ihrem Sauerstoffgehalte.

Die Verwandtschaft des Broms zum Sauerstoff ist sehr schwach, und die Bromsäure übertrifft in der Leichtigkeit, mit welcher sie sich zersetzt, fast noch die Chlorsäure. Dies geht aus neueren Untersuchungen von Balard sowohl, als aus den von mir in dieser Beziehung angestellten hervor. Balard versuchte viele Mittel, das Brom zu oxydiren, ohne bei der Mehrzahl ein günstiges Resultat zu erhalten. Brom und Sauerstoff verbinden sich unmittelbar nicht mit einander; dagegen geschieht dies mit Hülfe der Volta'schen Säule. Trennt man die beiden Schenkel eines Hebers durch einen kleinen Stöpsel von Fließpapier, füllt den einen mit einer Auflösung von Bromkalium, den andern mit reinem Wasser, und setzt jene mit dem positiven, dieses mit dem negativen Pole in Berührung, so enthält das Wasser, nachdem die Wirkung der Säule einige Zeit gedauert hat, etwas Bromsäure, wie man leicht findet, wenn das freie Brom durch Aussetzen an die Luft daraus verdunstet ist. Dessen ungeachtet entwicket sich bei diesem Processe eine reichliche Menge Sauerstoffgas am positiven Pole, ein Beweis, dass nur ein geringer Theil zur Bildung der Bromsäure verwendet worden ist. Unterwirft man eine wässrige Bromlösung der Einwirkung der Volta'schen Säule, so entwickeln sich Sauerstoff- und Wasserstoffgas, nach de la Rive in dem Verhältniss von 1 : 2, nach Balard bildet sich jedoch stets etwas Bromwasserstoffsäure, niemals aber Bromsäure.

Auch durch Salpetersäure lässt sich Brom nicht oxydiren, wie dies beim Jod der Fall ist. Setzt man concentrirte Chlorsäure mit Brom in

Digitized by Google

Berührung, so findet selbst nach längerer Zeit keine Einwirkung Statt; erhitzt man, so entwickelt sich nur Brom. Auch Chloroxyd, im gasförmigen sowohl, wie im aufgelösten Zustande, übt keine Wirkung auf Brom aus. Dagegen hat aber, nach Balard, die unterchlorige Säure die Fähigkeit, das Brom in Bromsäure zu verwandeln. (Ueber die Bildung dieser Säure bei der Einwirkung des Broms auf Metalloxyde siehe Brom, Verhalten desselben zu Metalloxyden.)

Die von mir über das Verhalten des Broms zum Sauerstoff angestellten Versuche hatten vorzugsweise den Zweck, die Existenz einer der Ueberchlor- und Ueberjodsäure proportionalen Oxydationsstufe des Broms auszumitteln, weshalb ich zunächst zu den Methoden, nach welchen jene beiden Säuren erhalten werden können, meine Zuflucht nahm.

Erhitzt man bromsaures Kali, und steigert die Temperatur allmälig, so beginnt bald eine Entwicklung von Sauerstoffgas, und nachdem dieselbe eine Zeitlang gedauert hat, geräth plötzlich die geschmolzene Salzmasse von einem Punkte aus in das lebhafteste Glühen, und bewirkt dadurch eine so stürmische Gasentwicklung, dass bei Anwendung enger Leitungsröhren das Gefäfs zersprengt wird. Im Augenblick des Aufhörens dieser Feuererscheinung erstarrt die flüssige Masse zu festem Salze, und die Menge desselben sowohl, als sein Verhalten zu Reagentien, setzten es jedesmal aufser Zweifel, dass es in nichts anderem, als in Bromkalium bestehen konnte.

Diese Methode, welche beim Chlor Ueberchlorsäure liefert, ist also nicht geeignet, beim Brom eine entsprechende Verbindung zu erzeugen.

Erhitzt man ein Gemenge von chlorsaurem Kali und Bromkalium bis zum Schmelzen, so enthält die Masse kein bromsaures Kali.

Setzt man eine Auflösung von bromsaurem Kali der Einwirkung des Chlors aus, so färbt sich die Flüssigkeit in geringem Grade gelb, indem das Chlor einen kleinen Theil des Broms austreibt. Beim Abdampfen erhält man nur bromsaures Kali mit unveränderten Eigenschaften. Das Resultat ist auch nicht anders, wenn man die Flüssigkeit während dem Hindurchleiten des Chlors erhitzt, oder wenn man sie zuvor mit freiem Alkali versetzt.

Bromsäure, an und für sich der Destillation unterworfen, zerfällt vollständig in Brom und in Sauerstoffgas.

Ueberjodsaures Kali hat keine Wirkung auf Bromkalium. Quecksilberbromid und unterchlorigsaures Natron geben beim Vermischen einen Niederschlag von Quecksilberoxychlorid.

Während die jodsauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk beim Erhitzen sich in basisch überjodsaure Salze verwandeln, zerfallen die bromsauren Verbindungen dieser Basen unmittelbar in Brommetalle und Sauerstoffgas.

Auch vermittelst Uebermangansäure kann Bromsäure nicht höher oxydirt werden. Eine Ueberbromsäure lässt sich also, wenigstens auf dem angedeuteten Wege, nicht darstellen. *R.*

Bromsaure Salze. Die meisten Verbindungen der Bromsäure mit den Basen sind in Wasser leicht auflöslich; keine einzige ist in Wasser vollkommen unauflöslich, und ihre Verbindungen mit Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd, Baryterde und Kali sind nur schwerlöslich in Wasser, eine Eigenschaft, die den beiden zuerst genannten noch am meisten zukommt, während Blei-, Baryt- und Kaliauflösungen nur im con-

Digitized by

centrirten Zustande von anderen bromsauren Salzen gefällt werden können. In der Hitze zerfallen die bromsauren Salze theils in Brommetalle und Sauerstoffgas (Kalium-, Natrium-, Barium-, Strontium-, Calcium-, Silbersalz), theils liefern sie Oxyde, unter Entwickelung von Brom und Sauerstoffgas (Magnesium-, Zinksalz), theils erhält man als Rückstand ein Gemenge von Oxyd und Bromür (Kupfer- u. Bleisalz). Ganz allein steht das Ammoniaksalz, welches in Brom, Stickgas, Sauerstoffgas und Wasser zerfällt.

Mengt man bromsaure Salze mit brennbaren Körpern, Schwefel, Kohle u. s. w., so detonirt das Gemenge durch den Schlag oder durch Erhitzen, und auch beim Befeuchten mit rauchender Schwefelsäure erfolgt Entzündung.

Fast von allen, selbst verdünnten und sauerstoffhaltigen Säuren werden sie zersetzt, wobei Brom und Sauerstoffgas frei werden, wiewohl auch Ausnahmen von dieser Regel, insbesondere bei den schwerlöslichen Salzen, vorkommen (die Säure der bromsauren Baryterde erleidet durch verdünnte Schwefelsäure keine Zerlegung). Natürlich bewirken Wasserstoffsäuren nur eine Entwicklung von Brom.

Zusammensetzung einiger bromsauren Salze.

Formel.	Atomgewicht.	Säure.	Base.	Wasser.
$N_2H_8O.\ Br_2O_5$	1805,26	81,89	18,11	
$AgO.\ Br_2O_5$	2929,91	50,46	49,54	
$BaO.\ Br_2O_5+aq.$	2547,67	58,02	37,56	4,42
$CaO.\ Br_2O_5+aq.$	1946,81	75,93	18,29	5,78
$CuO.\ Br_2O_5+5\,aq.$	2536,41	58,29	19,55	22,16
$KO.\ Br_2O_5$	2068,22	71,48	28,52	
$MgO.\ Br_2O_5+6aq.$	2411,54	61,30	10,71	27,99
$NaO.\ Br_2O_5$	1869,20	79,09	20,91	
$PbO.\ Br_2O_5+aq.$	2985,29	49,52	46,71	3,77
$SrO.\ Br_2O_5+aq.$	2238,08	65,60	28,92	5,48
$ZnO.\ Br_2O_5+6\,aq.$	2656,42	55,65	18,94	25,41

Bromsaures Ammoniak, $N_2H_6\,Br_2O_5+H_2O$, erhält man entweder direct oder durch Zersetzung von bromsaurem Baryt (Kalk, Bleioxyd) durch kohlensaures Ammoniak. Beim Verdampfen seiner Auflösung schiefst es in weifsen, körnigen Krystallen, welche wahrscheinlich Würfel bilden, an. Dieses Salz ist durch seine Eigenschaft, sich ganz ohne äufsere Veranlassung unter starker Detonation zu zersetzen, sehr ausgezeichnet; es theilt dieselbe mit dem chlorsauren Ammoniak. Ebenso verpufft es bei gelindem Erhitzen. Die Producte sind in beiden Fällen Brom, Stickgas, Sauerstoffgas und Wasser. Durch Chlorwasserstoffsäure in der wässerigen Auflösung zerlegt, bildet es fast gar kein Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Bromsaurer Baryt, $BaO\,.\,Br_2O_5+aq.$ Fügt man zu Barytwasser Brom so lange, als die Farbe desselben noch verschwindet, so scheidet sich in kurzer Zeit bromsaurer Baryt in Krystallen aus, welche die Form von dünnen, anscheinend rechtwinklichen vierseitigen Prismen mit Abstumpfungen der Kanten haben. Zweckmäfsiger indessen ist jedenfalls die Zersetzung des bromsauren Kali's durch ein Barytsalz. Auf 100 Theile des ersteren nimmt man 74 Theile krystallisirtes Chlorbarium, löst beide für sich in kochendem Wasser auf, und vermischt die heifsen und gesättigten Auflösungen. Essigsaurer Baryt verdient jedoch den Vor-

Digitized by Google

zug, weil dabei die Gegenwart des Chlors vermieden, und als Nebenproduct essigsaures Kali gebildet wird, welches sich durch Auswaschen noch leichter vom bromsauren Baryt trennen lässt, als Chlorkalium. 10 Theile bromsaures Kali erfordern 8 Theile trocknen essigsauren Baryt.

Der bromsaure Baryt bildet, nach der zuletzt beschriebenen Methode dargestellt, ein krystallinisches Pulver. Er ist in 24 Theilen kochenden Wassers, und in 130 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich. Er enthält Krystallwasser, welches er indess im luftleeren Raume über Schwefelsäure nicht verliert; erst jenseits 200° entweicht es vollständig. Beim Ausschluss der Luft erhitzt, verwandelt sich der bromsaure Baryt unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung in Brombarium, während sich das Sauerstoffgas sehr stürmisch entbindet. Von mäfsig verdünnter Schwefelsäure wird er im festen Zustande unter Entwickelung von Brom, im aufgelösten unter Abscheidung der Bromsäure, zersetzt; eine stärker verdünnte Säure äufsert aber auch im ersten Falle diese Wirkung.

Bromsaures Bleioxyd, $PbO . Br_2O_5 + aq$. Nur concentrirte Auflösungen von Bleisalzen werden von bromsauren Salzen gefällt, verdünnte nicht. Um die Verbindung darzustellen, löst man kohlensaures Bleioxyd in Bromsäure auf, worauf sie sich beim Erkalten in Krystallen niederschlägt. Diese Krystalle besitzen ganz die Form des Strontiansalzes. Sie verändern sich an der Luft nicht und lösen sich bei mittlerer Temperatur in 75 Theilen Wasser auf. Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber im Vacuo über Schwefelsäure nichts am Gewicht. Schon bei 180° C. erleiden sie eine anfangende Zersetzung; es entwickelt sich etwas Brom, und das Salz färbt sich, durch Bildung von Bleisuperoxyd, dunkelbraun. Bei steigender Temperatur beobachtet man den Uebergang des letzteren in Mennige und endlich in gelbes Oxyd, doch geschieht die Zersetzung immer mit grofser Heftigkeit, so dass gewöhnlich ein Theil des Salzes aus dem Gefäfse herausgeworfen wird. Der Rückstand ist endlich Bloioxyd, gemengt mit ein wenig Bromblei.

Bromsaures Kali, $KO . Br_2O_5$. Es wird am besten durch Auflösen von Brom in mäfsig concentrirter Kalilauge erhalten. Die mit Brom gesättigte gelbliche Flüssigkeit setzt beim Erkalten (denn das Gemenge erhitzt sich bei dieser Gelegenheit) das bromsaure Kali so vollständig ab, dass es kaum lohnt, durch partielles Eindampfen der Flüssigkeit noch etwas davon gewinnen zu wollen. Durch Waschen mit Wasser oder Weingeist und Umkrystallisiren erhält man es rein. Es bildet kleine, undeutliche Krystalle, deren dendritische Aggregation es wahrscheinlich macht, dass sie dem regulären Systeme angehören. Sie lösen sich in 15 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auf, schmelzen in der Hitze und verwandeln sich in Bromkalium (s. Bromsäure). In absolutem Alkohol sind sie unlöslich. Mit brennbaren Körpern, wie Schwefel oder Phosphor, gemischt, detonirt das bromsaure Kali durch den Schlag oder durch Erhitzen (auch durch den elektrischen Funken) mit grofser Heftigkeit. Von concentrirter Schwefelsäure wird es unter heftigem Knistern zersetzt, wobei Brom und Sauerstoffgas frei werden. Die Krystalle sind wasserfrei.

Bromsaurer Kalk, $CaO . Br_2O_5 + aq$. Durch Auflösen von kohlensaurem Kalk in Bromsäure und Abdampfen bis zur Syrupsdicke erhält man diese Verbindung in Gestalt kleiner, scharf zugespitzter Prismen, welche weder im Vacuo über Schwefelsäure, noch unter 100° etwas an

Digitized by Google

Gewicht verlieren, in höherer Temperatur jedoch (vollständig bis 180°) ihr Krystallwasser abgeben. Sie lösen sich bei mittlerer Temperatur in einer gleichen Menge Wassers auf. Beim Erhitzen entwickelt dieses Salz einen lebhaften Strom von Sauerstoffgas, und hinterlässt einen aufgeschwollenen Rückstand von Bromcalcium. Auf glühenden Kohlen verpufft es.

Bromsaures Kupferoxyd, $CuO.Br_2O_5 + 5\,aq.$ Die Auflösung des reinen oder kohlensauren Kupferoxyds in Bromsäure liefert bei starker Concentration hellblaue Krystalle, deren Form sich nicht bestimmen lässt. Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; es verwittert nicht an der Luft, wohl aber im Vacuo über Schwefelsäure zu einem hellgrünlich-weifsen Pulver. Vollständig verliert es sein Krystallwasser erst bei 200°, wobei indessen gleichzeitig die Zersetzung schon beginnt, indem es sich dunkel färbt und Brom entwickelt. Zuletzt bleibt beim Glühen ein mit etwas Bromkupfer gemengtes Kupferoxyd zurück.

Bromsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Bromsaures Kupferoxyd löst sich leicht in Ammoniak auf, und Alkohol schlägt aus der tiefblauen Flüssigkeit ein dunkelblaues Salz in nadelförmigen Krystallen, oder als krystallinisches Pulver nieder. Diese Verbindung von bromsaurem Kupferoxyd und Ammoniak wird durch den Zutritt der Luft sehr schnell zersetzt, indem sie sich dabei grün färbt. Sie löst sich in wenig Wasser zu einer klaren blauen Flüssigkeit auf, welche durch einen gröfsern Zusatz von Wasser getrübt wird und einen blaugrünen Niederschlag erzeugt, der ein brom- und ammoniakfreies Kupferoxydhydrat ist, welches sich neben bromsaurem und freiem Ammoniak gebildet hatte. Beim Erhitzen zersetzt sich das bromsaure Kupferoxyd-Ammoniak mit Zischen und unter einer Feuererscheinung, wobei der gröfste Theil des Salzes umhergeworfen wird und nur eine kleine Menge Kupferbromid und Oxyd zurückbleibt. Diese Verbindung ist wahrscheinlich nach der Formel $CuO.Br_2O_5 + 2\,N_2H_6$ zusammengesetzt.

Bromsaures Manganoxydul, $MnO.Br_2O_5$. Man erhält es durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in Bromsäure. Schon nach wenigen Augenblicken zerfällt indessen diese Auflösung; es entwickelt sich Brom, und es schlägt sich Manganoxyd nieder, so dass das Salz in sehr kurzer Zeit ganz zerstört ist.

Bromsaures Natron, $NaO.Br_2O_5$, wird am besten durch Zersetzung von bromsaurem Baryt durch kohlensaures Natron bereitet. Es krystallisirt sehr leicht in scharf ausgebildeten, glänzenden Krystallen des regulären Systems, an denen gewöhnlich die Flächen des Tetraëders vorherrschen, während die Flächen des andern Tetraëders, des Würfels und Dodekaëders untergeordnet hinzutreten. Sie lösen sich in 2,7 Theilen Wasser von 15° C., und sind wasserfrei. Beim Erhitzen zerfallen sie in Bromnatrium und Sauerstoffgas. Auf glühenden Kohlen verpufft das Salz, und mit Schwefel oder Phosphor gemengt, explodirt es beim Daraufschlagen. Nach Löwig erhält man wasserhaltiges bromsaures Natron, wenn es unterhalb + 4° anschiefst. Es bildet alsdann vierseitige, in der Luft verwitternde Nadeln.

Bromsaures Silberoxyd, $AgO.Br_2O_5$. Sowohl die freie Bromsäure, als auch ihre Salze, fällen die Silbersalze mit rein weifser Farbe. Der Niederschlag färbt sich am Lichte bald grau. In Wasser ist er schwerlöslich, so dass man sich zur quantitativen Bestimmung der

Digitized by Google

Bromsäure der Silbersalze nicht füglich bedienen kann. Beim Erhitzen zerlegt sich dieses Salz in Bromsilber und Sauerstoffgas.

Bromsaures Silberoxyd-Ammoniak bildet sich beim Auflösen von bromsaurem Silberoxyd in Ammoniak, und schiefst beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung in farblosen, prismatischen Krystallen an, welche vom Wasser in ihre Bestandtheile zersetzt werden. Aber auch schon beim Aufbewahren, selbst in verschlossenen Gefäfsen, werden sie bald feucht, und nehmen eine gelbe Färbung an, weil sich Bromsilber und Wasser bilden. Bei gelindem Erhitzen zersetzt sich die Verbindung mit Zischen, während ein Theil umhergeworfen wird, ein anderer als Bromsilber zurückbleibt. Nach einer Analyse durch Chlorwasserstoffsäure ist dieses Salz $AgO . Br_2O_5 + 2 N_2H_6$, = 87,23 bromsaures Silberoxyd und 12,77 Ammoniak.

Bromsaurer Strontian, $SrO . Br_2O_5 + aq$. Durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in Bromsäure und Verdunsten erhält man das Salz in kleinen glänzenden, wahrscheinlich zwei- und eingliedrigen Krystallen, welche mit denen des Bleisalzes isomorph sind. Sie sind in 3 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur auflöslich, und verlieren im Vacuo über Schwefelsäure nichts an Gewicht (Löwig beschreibt die Krystalle dieses Salzes als lange, vierseitige, an der Luft verwitternde Nadeln). Ihr Krystallwasser entweicht beim Erhitzen bis auf 120° vollständig. Beim Erhitzen zerfallen sie mit rascher Gasentwicklung in Bromstrontium und Sauerstoff.

Bromsaure Talkerde, $MgO . Br_2O_5 + 6 aq$. Dies Salz krystallisirt, wenn man die Auflösung von kohlensaurer Talkerde in Bromsäure verdunsten lässt, in grofsen regulären Oktaëdern, welche sich in 1,4 Thln. Wasser von mittlerer Temperatur auflösen, und Krystallwasser enthalten, weshalb sie an der Luft verwittern, und bei gelindem Erhitzen leicht in Fluss kommen. Die letzten Antheile Wasser entweichen erst jenseits 200°, wenn das Salz fast schon zersetzt zu werden anfängt. In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, hinterlässt es reine Talkerde. Mit bromsaurem Kali und Natron bildet es keine Doppelsalze, denn beide krystallisiren aus der Auflösung des Talkerdesalzes vollständig wieder heraus.

Bromsaures Zinkoxyd, $ZnO . Br_2O_5 + 6 aq$. Es lässt sich auf gleiche Art, wie das Talkerdesalz, erhalten, und ist mit ihm isomorph. Es ist in gleichen Theilen Wassers löslich, verändert sich an der Luft nicht, verwittert aber im luftleeren Raume über Schwefelsäure, schmilzt beim Erhitzen und verliert sein Krystallwasser eben so langsam, wie das vorhergehende Salz. In höherer Temperatur entweichen Brom und Sauerstoffgas und es bleibt Zinkoxyd zurück.

Bromsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Bromsaures Zinkoxyd wird zwar durch wenig Ammoniak zersetzt, durch eine gröfsere Menge jedoch klar aufgelöst. Diese Auflösung liefert beim Verdunsten (am besten über Kali- oder Kalkhydrat) kleine prismatische Krystalle einer Ammoniakverbindung, welche an der Luft Brom aushauchen, feucht und gelblich werden. Von Wasser werden sie unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt. Bei gelindem Erhitzen zerlegen sie sich unter starkem Zischen, wobei die einzelnen Theilchen raketenartig hin- und herfahren; dabei bemerkt man eine Entwicklung von Brom, wahrscheinlich neben Stickgas und Wasser. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch $ZnO . Br_2O_5 + N_2H_6 + 3 aq$. ausdrücken. *R.*

Digitized by Google

Bromsalicylamid. Syn. Bromspiroylamid (Löwig). Bromosamid (Piria). Entdeckt von Piria.

Formel $C_{42}H_{30}O_6N_4Br_6$.

Zusammensetzung:

42 At.	Kohlenstoff	3210,35	44,06
30 »	Wasserstoff	187,19	2,56
6 »	Sauerstoff	600,00	8,25
4 »	Stickstoff	354,08	4,86
6 »	Brom	2934,93	40,27
		7306,55	100,00

Darstellung und Eigenschaften dieselben, wie die des Chlorsalicylamids, so dass es nach Piria unmöglich ist, sie anders, als durch die Analyse zu unterscheiden. *J. L.*

Bromsalicylsäure. Syn. Bromspiroylsäure (Löwig). Bromsalicyl (Piria). Entdeckt von Löwig und von Piria.

Formel: $C_{14}H_{10}O_4Br_2$ (Piria).

Zusammensetzung, Piria:

14 At.	Kohlenstoff	1070,16	42,62
10 »	Wasserstoff	62,40	2,48
4 »	Sauerstoff	400,00	15,94
2 »	Brom	978,31	38,96
		2510,87	100,00

Entsteht durch Zusammenbringen von salicyliger Säure mit Brom, indem man das Brom entweder als Gas langsam über die Säure leitet, oder sie beide im flüssigen Zustande zusammenbringt. Die Mischung erhitzt sich dabei, stöfst Bromwasserstoff aus und erstarrt zuletzt zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche man in Alkohol auflöst und durch Krystallisation reinigt. Die Bromsalicylsäure bildet kleine farblose Nadeln, welche sich sowohl in Alkohol als Aether leicht auflösen, aber in Wasser unauflöslich sind. Sie schmilzt noch unter 100° und ist ohne Zersetzung sublimirbar. In ihren übrigen Eigenschaften, so wie hinsichtlich ihrer Bildung, stimmt sie mit der Chlorsalicylsäure überein (siehe diesen Artikel). *J. L.*

Bromsalicylsäure, Anderthalb. Syn. Anderthalb Bromspiroylsäure (Löwig). Entdeckt von Löwig.

Formel: $C_{13}H_9O_4Br_3$ (?).

Man erhält diese Verbindung nach Löwig, wenn man zu einer wässrigen Lösung von salicyliger Säure so lange Bromwasser fügt, als letzteres sich noch entfärbt. Die neue Verbindung scheidet sich in weifsen, in Aether und Alkohol leicht löslichen, aber in Wasser unlöslichen Flocken aus, welche leicht zu einer gelben, öligen Flüssigkeit schmelzen, sich in stärkerer Hitze verflüchtigen und bei dem Erkalten zu einer gelblich weifsen, krystallinischen Masse erstarren. Mit den Salzbasen giebt sie gelbe, in Wasser schwer lösliche Verbindungen, unter welchen die Barytverbindung aus gleichen Atomen Säure und Basis bestehen soll. — Behandelt man die Anderthalb-Bromsalicylsäure mit einem Ueberschuss an Brom längere Zeit, so entsteht eine neue, in Weingeist und Aether schwer lösliche Verbindung, welche einen gröfseren Bromgehalt besitzt (nach Löwig auf 19,21% C 67,12 Brom).

Digitized by Google

Wir haben die von Löwig angegebene Formel hier stehen lassen, wie sie von ihm gegeben ward, weil seine Analyse noch von Niemand wiederholt worden ist, obgleich es höchst wahrscheinlich ist, dass ein Atom C mehr angenommen werden muss. Aufserdem ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Anderthalb-Bromsalicylsäure eine Verbindung von 1 At. Bromsalicylsäure mit 1 At. Doppelt-Bromsalicyl (analog dem doppelt Chlorsalicyl) ist. *J. L.*

Bromschwefel. a. Schwefelbromür erhält man durch Auflösen von Schwefel in Brom. 75 Theile Brom nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 32 Th. Schwefel auf, und bilden so eine ölartige, röthliche Flüssigkeit, welche fast wie Chlorschwefel riecht und Lackmus nicht röthet (Balard). Die angeführten Mengenverhältnisse der Bestandtheile deuten auf eine Verbindung von 2 At. Schwefel und 2 At. Brom. Bei der Destillation zerfällt sie in Schwefelbromid und zurückbleibenden Schwefel. Phosphor und Chlor machen das Brom frei. Im Wasser sinkt das Schwefelbromür zu Boden und zersetzt sich nach einiger Zeit; es scheidet sich Schwefel ab, und in der Flüssigkeit ist schweflige Säure, Schwefelsäure (diese wohl nur aus jener entstanden) und Bromwasserstoffsäure enthalten. Es löst in der Wärme Schwefel auf, welcher sich beim Erkalten wieder ausscheidet.

b. Schwefelbromid entsteht bei der Destillation des vorigen, oder beim Zusatz von eben so viel Brom, als das Bromür schon enthält. Es ist dem letzteren sehr ähnlich, dampft aber an der Luft stark. Von kaltem Wasser wird es im Anfange wenig verändert, aber siedendes Wasser bewirkt die Zersetzung unter schwacher Detonation sogleich. Die dabei entstehenden Producte sind nach Balard Brom- und Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Nach Löwig bildet sich indessen hierbei kein Schwefelwasserstoffgas, sondern es scheidet sich Schwefel aus. Salpetersäure oxydirt das Schwefelbromid zu Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure; Ammoniak scheidet Schwefel und Stickgas ab, unter Bildung von Bromwasserstoff-Ammoniak.

Nach der Untersuchung von Löwig enthält er 82,45 Proc. Brom, woraus, wie aus seinen Zersetzungserscheinungen hervorgeht, dass er SBr_2 seyn müsse, welches aus 17,06 Schwefel und 82,94 Brom besteht.

Löst man Schwefel in so viel Brom auf, dass die Auflösung noch fast eben so flüssig, wie Brom bleibt, und leitet in diesen Bromschwefel die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure, so werden sie von demselben in sehr grofser Menge aufgenommen, ohne dass er sich in seinem äufseren Ansehen verändert. Wird diese Auflösung der Destillation unterworfen, so bildet sich kein dem schwefelsauren Schwefelchlorid analoges Product, auch entwickelt sich hierbei keine schweflige Säure. Das Uebergehende enthält anfangs freies Brom, löst sich leicht in Wasser und reagirt auf Schwefelsäure; später folgt Bromschwefel, welcher bei seiner Zersetzung in Wasser viel Schwefel absetzt, während das letztere Schwefelsäure enthält; in der Retorte bleibt Schwefel zurück (H. Rose in *Poggend. Ann.* XLIV. 327). *R.*

Bromschwefel-Antimon (Brom-Antimonsulfuret) wird erhalten, wenn man über erhitztes Antimonsulfuret Bromdämpfe leitet. Es sublimirt als eine gelbe, strahlige Masse, welche, geschmolzen, vollkommen durchsichtig ist, unangenehm riecht, und vom Wasser in

Digitized by

Bromwasserstoffsäure, Antimonoxyd und Schwefel zerlegt wird. An der Luft erhitzt, bildet es Schwefel, schweflige und antimonige Säure (Löwig). Siehe die analoge Jodverbindung. *R.*

Bromstärke entsteht, wenn man Stärke mit Bromwasser übergiefst, wobei sie sich orangegelb färbt. In bestimmter Verbindung erhält man sie, nach Fritzsche, wenn man eine Auflösung von Stärke in Chlorwasserstoffsäure mit einer wässerigen Auflösung von Brom vermischt, wobei sie mit rothgelber Farbe sich abscheidet. Diese Verbindung zersetzt sich jedoch sehr leicht; schon in der Flüssigkeit und schneller noch an der Luft trennt sich das Brom wieder von der Stärke. *R.*

Bromstickstoff. Diese Verbindung kann nicht auf die Weise erhalten werden, wie der Chlorstickstoff dargestellt wird. Millon erhielt sie, indem er zu Chlorstickstoff, welcher mit einer Schicht Wasser bedeckt war, eine Auflösung von Bromkalium setzte; die dunkelrothe Flüssigkeit, welche den Bromstickstoff darstellt, zersetzt sich aber sehr leicht unter Gasentwickelung, während sich Bromwasserstoff-Ammoniak in der Flüssigkeit auflöst. Er erscheint als eine schwere, ölige, sehr flüchtige Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, welche mit Phosphor und Arsenik sehr lebhaft detonirt. Millon ist der Ansicht, dass diese Verbindung, analog dem Chlorstickstoff, eine Verbindung von Brom und Amid, $2NH_2 + Br_2$, sey (*Ann. Chim. Phys.* LXIX. 75). *R.*

Bromüre s. Brommetalle.

Brom, Verhalten desselben zu Metalloxyden. Das Verhalten des Broms zu den Metalloxyden ist sehr verschieden. Den Alkalien und alkalischen Erden entzieht es, wenn dieselben in einer Atmosphäre von Bromdampf geglüht werden, den Sauerstoff, und bildet ein Brommetall. Wirken aber diese Stoffe bei Gegenwart von Wasser auf einander ein, so bildet sich, nach Balard, bei der ersten Einwirkung, wenn das Oxyd noch im Ueberschuss vorhanden ist, eine bleichende Flüssigkeit, enthaltend unterbromigsaures Salz und Brommetall, während zuletzt, bei vollständiger Sättigung, das erstere in ein bromsaures Salz übergeht (s. unterbromigsaure Salze.). Anders verhält sich indessen das Brom zu den eigentlichen Erden und Metalloxyden.

Talkerde, in Bromdämpfen zum Glühen erhitzt, erleidet keine Veränderung. Auf nassem Wege entsteht eine bleichende Verbindung, welche sich aber leicht in bromsaure Talkerde und Brommagnesium zersetzt.

Thonerde und Zirkonerde verhalten sich gegen Brom ganz indifferent.

Beryllerde, mit Brom und Wasser behandelt, löst sich, nach Balard's Beobachtung, unter Mitwirkung des Lichtes in geringer Menge auf.

Zinkoxyd giebt unter gleichen Umständen, nach Löwig, eine zinkhaltige, bleichende Flüssigkeit; nach Balard bilden sich nur bromsaures Zinkoxyd und Bromzink.

Eisenoxyd und Brom wirken nicht auf einander.

Eisenoxdul, Brom und Wasser geben Eisenoxyd und Bromid.

Manganoxydul verwandelt sich in Manganoxyd.

Zinnoxydul giebt basisches Zinnbromid.

Digitized by Google

Arsenige Säure und Brom geben Arsensäure und Bromwasserstoffsäure.

Chromoxydhydrat liefert chromsaures Chromoxyd neben Chrombromid.

Kobaltoxyd, Nickeloxyd und Bleioxyd werden in Superoxyde verwandelt, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Brommetallen.

Antimonoxyd und Wismuthoxyd werden nicht verändert.

Kupferoxydul wird zu Oxyd. Das Hydrat des letzteren bildet mit dem Brom unterbromigsaures Kupferoxyd und basisches Kupferbromid. Da beide in Wasser unlöslich sind, so werden sie als ein dunkelolivengrüner Körper abgeschieden. Obgleich dies Gemenge nicht entfärbend wirkt, so verhält es sich doch wie die bleichenden Verbindungen. Es zersetzt Ammoniak und entwickelt, bei Einwirkung von Säuren, selbst der Kohlensäure, Brom. Ueber 100° erhitzt, verliert es Wasser, Brom und Sauerstoff, und hinterlässt basisches Bromid.

Auf Quecksilberoxyd wirkt das Brom, nach Balard, dem Chlor ähnlich. Bei Ueberschuss des ersteren scheidet sich basisches Quecksilberbromid ab, und die Flüssigkeit enthält, aufser einer kleinen Menge dieses Salzes, unterbromige Säure, wahrscheinlich im freien Zustande, da Balard sagt, sie lasse sich durch Destillation im luftleeren Raume daraus erhalten. Bei überschüssigem Brom erhält man bromsaures Quecksilberoxyd und Quecksilberbromid.

Silberoxyd und Brom bilden unterbromigsaures Silberoxyd, welches aufgelöst bleibt, und Bromsilber, welches sich niederschlägt. Indessen wird jenes Salz sehr bald in bromsaures Silberoxyd und Bromsilber zersetzt (woraus beiläufig folgen würde, dass die unterbromige Säure $= Br_2O_2$ wäre). Nach Löwig entsteht, bei der Einwirkung von Brom auf Silberoxyd und Wasser, eine Abscheidung von Bromsilber und eine Gasentwicklung (von Sauerstoffgas).

Gold- und Platinoxyd erleiden durch Brom keine Veränderung.

Alle diese Angaben sind von Balard. *R.*

Bromwasser s. Brom.

Bromwasserstoffäther s. Bromäthyl.

Bromwasserstoffsäure (Hydrobromsäure), H_2Br_2.

Zusammensetzung:

1 Aeq.	Wasserstoff	12,48	1,26
1 »	Brom	978,31	98,74
		990,79	100,00

½ Vol.	Wasserstoffgas	0,0344
½ »	Bromgas	2,6966
1 Vol.	Bromwasserstoffgas	2,7310

Bromdampf und Wasserstoffgas wirken, nach Balard, selbst im directen Sonnenlicht nicht auf einander; durch einen brennenden Körper oder auch durch glühendes Eisen, verbinden sie sich, jedoch pflanzt sich die Verbindung nicht durch die ganze Masse fort. Brom zersetzt die gasförmigen oder in Wasser aufgelösten Wasserstoff-Verbindungen des Jods, Schwefels und Phosphors unter Wärmeentwicklung. Ferner bilden sich Bromwasserstoffsäure, wenn Chlorbrom oder Bromjod durch Wasser

Digitized by

oder Alkalien zersetzt wird, wenn Brom auf Ammoniak einwirkt, wenn es organische Verbindungen, z. B. Alkohol, Aether, zersetzt u. s. w.

Zur Darstellung der Bromwasserstoffsäure im gasförmigen Zustande übergiefst man in einem Gasentwicklungsgefäfse Brombarium mit concentrirter Schwefelsäure (Glover). Bromnatrium eignet sich weniger dazu, weil dabei Brom frei wird. Oder man bringt Bromphosphor in einem kleinen Kolben mit etwas Wasser in Berührung, und sammelt das Gas über Quecksilber. D'Arcet hat vorgeschlagen, das Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, welches man durch Zerfliefsen des Phosphors an der Luft erhält, nachdem es so weit abgedampft worden, das es anfängt, Phosphorwasserstoffgas zu entwickeln, mit einer gleichen Menge Brom gelinde zu erwärmen. Das freie Brom, welches beigemengt seyn könnte, wird vom Quecksilber aufgelöst (*Ann. Chim. Phys.* XXXVII. 220).

Das Bromwasserstoffgas raucht stark an der Luft; es ist farblos, riecht sehr sauer, unterhält das Verbrennen nicht, und gleicht überhaupt dem Chlorwasserstoffgas. Durch ein glühendes Glasrohr getrieben, erleidet es keine Zersetzung, selbst dann nicht, wenn es gleichzeitig mit Sauerstoffgas gemischt ist, oder wenn man ein solches Gemisch mit einem brennenden Körper berührt. Umgekehrt zersetzt auch, nach Balard's Versuchen, das Brom das Wasser nicht, wenn beide dampfförmig durch ein glühendes Glasrohr getrieben werden. Dagegen bewirkt Chlor sogleich eine Zersetzung, indem Brom frei, und Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Vom Kalium wird das Bromwasserstoffgas bei gewöhnlicher, vom Zinn bei erhöheter Temperatur zerlegt, und bei Anwendung des ersteren überzeugte sich Balard, dass die Hälfte des Gasvolums als Wasserstoffgas zurückblieb.

Es löst sich in sehr grofser Menge in Wasser auf. Man erhält diese Auflösung entweder dadurch, dass man das auf die oben angeführte Art entwickelte Gas unmittelbar in Wasser leitet, oder indem man Bromkalium mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure und 16 Th. Wasser) der Destillation unterwirft, oder endlich, indem man Brom mit Wasser übergiefst und einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet, so lange, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, worauf man sie vom Schwefel abgiefst oder filtrirt. Diese letztere Methode ist unstreitig die beste; denn bei der vorher genannten ist es sehwer, die Bildung von freiem Brom und schwefliger Säure zu verhüten.

Die concentrirte Säure raucht an der Luft sehr stark, und ist in ihren äufseren Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure sehr ähnlich. Ihr spec. Gewicht ist im concentrirten Zustande = 1,29. Beim Erhitzen verhält sie sich analog der Chlorwasserstoffsäure; beim Sieden destillirt sie vollständig über (Löwig). An der Luft hält sie sich unverändert. Brom wird von ihr in gröfserer Menge, als vom Wasser aufgelöst und eine rothe Flüssigkeit erhalten, welche bei der Destillation sich wieder entfärbt. Durch Salpetersäure wird sie zersetzt; die Mischung, welche dem Königswasser entspricht, löst, wie dieses, Gold, Platin und viele andere Metalle auf. Von Chlor erleidet sie gleichfalls eine Zersetzung, und dasselbe geschieht durch concentrirte Schwefelsäure. Einige Metalle, wie Eisen, Zink, Zinn, lösen sich in Bromwasserstoffsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Mit Superoxyden (auch mit Antimonsäure) entwickelt sie Brom. *R.*

Digitized by Google

Bromwasserstoff-Phosphorwasserstoff, $2PH_3 + H_2Br_2$. Zusammensetzung:

Bromwasserstoff	69,75
Phosphorwasserstoff . . .	30,25

Diese Verbindung entdeckte Serullas, als er Bromkiesel mit Phosphorwasserstoff behandelte. Lässt man Bromwasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas über Quecksilber zusammentreten, so erhält man sie in Form kleiner kubischer Krystalle an den Wänden des Gefäfses. Gröfser werden dieselben, wenn man zu Phosphorwasserstoffgas etwas Bromkiesel setzt, wodurch es seine Selbstentzündlichkeit verliert, ohne dass jedoch eine gegenseitige Wirkung statt fände, welche aber sogleich erfolgt, wenn ein wenig Wasser hinzukommt, wobei alsdann Kieselsäure sich abscheidet. Nach beendigter Einwirkung lässt man von neuem einige Tropfen Wasser hinzu, und entfernt zuletzt das überschüssige Phosphorwasserstoffgas sehr langsam, so dass es sich nicht entzünden kann.

Die Krystalle sind Würfel; sie lassen sich in einer sauersofffreien Atmosphäre unzersetzt sublimiren; an der Luft zerfliefsen sie, wobei sich das Phosphorwasserstoffgas nicht selbst entzündlich entwickelt; vom Wasser werden sie gleichfalls unter heftiger Gasentwicklung in ihre beiden Bestandtheile zerlegt. Beim Zutritt der Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen. Das spec. Gewicht ihres Dampfes ist nach Bineau's Berechnung = 1,906, und bei ihrer Bildung sind 6 Vol. zu 4 Vol. condensirt worden. *R.*

Bromzimmetsäure. Diese Verbindung hat Herzog beschrieben. Lässt man Bromdämpfe auf zimmetsaures Silberoxyd so lange wirken, bis sie sich im Ueberschuss zeigen, übergiefst dann das Salz mit Aether, filtrirt und verdunstet, so bleibt eine ölartige, röthliche, später gelb werdende Flüssigkeit zurück. Behandelt man dieselbe mit Kalilauge, so scheidet sich eine ätherartige Bromverbindung aus, und bei der Sättigung der alkalischen Auflösung mittelst Salpetersäure setzt sich die Bromzimmetsäure in Gestalt kleiner weifser Krystalle ab. Sie bildet mit den Alkalien, Erden und einigen Metalloxyden auflösliche Salze, wird auch von Silbersalzen nicht gefällt, und wird wohl eine der Brombenzoësäure analoge Verbindung seyn. *R.*

Bronze. Metalllegirung aus Kupfer, Zinn, Zink, Blei, welche zu Gusswerken dient. Die moderne Bronze oder Bronze der neueren Zeit besteht aus Kupfer, Zink, Zinn und Blei in veränderlichen Verhältnissen. Die Compositionen, deren sich im 17ten Jahrhundert Keller und Gor zu ihren berühmten Gusswerken bedienten, von welchen der Erstere die kolossale Reiterstatue Ludwigs XIV. und der Andere die Ludwigs XV. in einem Guss vollendete, sind von d'Arcet analysirt worden. Es enthielten die Bronzen von:

	Keller. Mittel aus 3 Analysen.	Gor. Specif. Gew. = 8,482. Mittel aus 2 Analysen.
Kupfer	91,45	82,45
Zink	5,53	10,30
Zinn	1,70	4,10
Blei	1,37	3,15
	100,00	100,00

Digitized by

Die Bronzen werden zum Guss in Flammöfen ganz besonders rasch eingeschmolzen, damit sie nicht zuviel Zinn und Zink durch Oxydation verlieren. Sie werden dabei mit Stangen von frischem Holz umgerührt, wobei die aus demselben entwickelten brennbaren Gase vortheilhaft desoxydirend wirken.

Eine gute Bronze ist röthlich gelb, feinkörnig im Bruch, von gleichförmiger Mischung und dünnflüssig beim Schmelzen. Der Zusatz von Zinn macht die Bronze besonders leicht fliefsend, allein auch spröde, so dass beim Erkalten durch die Zusammenziehung dünne Gegenstände leicht reifsen. Blei mildert diese Sprödigkeit, doch saigert dasselbe gern aus, wenn davon zuviel zugesetzt würde. Sie muss sich leicht bearbeiten, feilen, ciseliren lassen und nicht zu spröde seyn. Durch Ablöschen der glühenden Bronze in kaltem Wasser wird dieselbe weich und schmiedbar. Nach dem Schmieden wird sie durch neues Erhitzen und langsames Erkalten wieder gehärtet. Ihr Verhalten ist demnach grade umgekehrt, wie das des Stahles. Der Luft und dem Wetter ausgesetzt soll sie mit der Zeit eine schöne grüne Farbe annehmen, die sogenannte antike Patina, eine dünne Kruste von basisch kohlensaurem Kupferoxydhydrat, welche die Bronzen der Alten überzieht. Dieser Ueberzug entsteht erst im Laufe mehrerer Jahrhunderte. Man sucht ihn deshalb schneller künstlich hervorzubringen, welches gelingt, wenn man die Bronze mit einer Lösung von 1 Salmiak, ¼ Sauerkleesalz in 108 Essig, oder einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd unter Zusatz von etwas Salmiak, oder Weinstein, bestreicht, mit Leder bis zur Trockniss einreibt und dies von Zeit zu Zeit wiederholt.

Antike Bronze. (Aes der Alten.) Composition aus Kupfer und Zinn in sehr verschiedenen Verhältnissen, von 85 bis 97 Kupfer und 15 bis 3 Zinn, mit unbedeutenden Beimengungen von Zink, Silber, Eisen, Blei, von Anwendung unreiner Metalle herrührend. Diente zur Anfertigung von Waffen und Geräthen jeder Art.

Die Bronze der Münzen erfordert eine eigne Behandlung, um sie weich und prägbar zu machen. Dies geschieht, indem die in der Gröfse der Münze gegossenen Bronzestücke noch glühend heifs in kaltem Wasser abgelöscht werden. Sie werden nun geprägt, abermals erhitzt, abgelöscht und wieder geprägt, bis sie die erwünschte Tiefe erhalten. Aehnlich verfährt man bei dem Schmieden der Becken, Tam-Tams (Gong-gongs).

Bronzewaaren, die theils gegossen, theils geprägt und dann vergoldet werden, bestehen aus ähnlichen Legirungen, die leichtflüssig, fein und sich gut bearbeiten lassen müssen. Dabei sollen sie eine goldähnliche Farbe haben, die Vergoldung leicht annehmen, ohne jedoch zu viel Goldamalgam zu verschlucken. d'Arcet empfiehlt dazu folgende Mischungen: 82 Kupfer, 18 Zink, 3 Zinn und 1,5 Blei oder 64,4 Kupfer, 32,4 Zink, 0,25 Zinn und 2,86 Blei).

Besondere Arten von Bronzen sind ferner: die Glockenspeise oder das Glockengut, im Durchschnitt aus 78 Kupfer und 22 Zinn bestehend. Englische Glockenspeise enthält 80 Kupfer, 10,1 Zinn, 5,6 Zink und 4,3 Blei. Das Kanonengut, welches aus Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen besteht, die sich jedoch meist dem von 100 Kupfer zu 10 bis 11 Zinn nähern. Für Spiegelmetall zum Guss grofser Spiegel und Hohlspiegel, soll das Verhältniss von 2 Kupfer zu 1 Zinn das vortheilhafteste seyn. *J. L.*

Digitized by Google

Bronziren. Das Befestigen eines bronzeähnlichen Ueberzugs auf verschiedene Gegenstände. Kupfermünzen erhalten ein schön bronzeartiges Ansehen, wenn sie mit einer dünnen Schicht von Kupferoxydul gleichförmig überzogen werden. Dies geschieht, indem man die blank polirten Kupfermünzen in eine siedende Auflösung von 2 Grünspahn und 1 Theil Salmiak bringt, die so verdünnt wird, dass sie kaum Metallgeschmack besitzt. Man lässt sie darin, bis sie eine angenehm rothbraun- oder braun-gelbe Farbe angenommen haben, worauf man die Flüssigkeit schnell abgiefst, die Münzen mit Wasser rein abwäscht und sorgfältig trocknet. Auch ein sehr feiner Ueberzug von Schwefelkupfer ertheilt der Bronze und dem Kupfer schnell eine schöne dunkle Bronzefarbe. Man erzeugt denselben durch das Schwefelwasserstoffgas, welches aus einer Schwefelleberlösung verdunstet, die man in flachen Geschirren in den Raum stellt, der die zu bronzirenden Gegenstände enthält. Nach einem andern (dem chinesischen) Verfahren werden die Gegenstände mit einem Brei aus 2 Grünspahn, 2 Zinnober, 6 Salmiak und 5 Alaun mit Wasser und Essig überzogen, längere Zeit gleichförmig erhitzt, abgewaschen und dies Verfahren bis zur Erzeugung der gewünschten Farbe wiederholt. Das Schwefel des Zinnobers ist hier die Hauptsache. **Bronzirte Porzellanwaare** ist Porzellanmasse, die einen höchst dünnen, matterscheinenden Ueberzug von Gold, Silber oder Platin erhalten hat. Bildwerke, Zierrathe und dergleichen von Holz, Gyps u. s. w. werden bronzirt, indem man denselben einen braungrünen Anstrich von Oelfarbe giebt und an den erhabenen Stellen durch Aufstreichen von zerriebenen unechten Blattgold das Durchschimmern des Metalls der Bronze nachahmt. — *J. L.*

Bronzit (Blätteriger Anthophyllit. — *Diallage fibro-laminaire bronzée.* — *Schillerspar*). Ein Mineral, das nur massig, mit blätterigem, ins Faserige sich neigenden, Gefüge vorkommt. Es ist durchscheinend, haar-, nelken-, tomback- bis gelblichbraun; auch graulich-, lauch- und schwärzlichgrün, perlmutter- bis lebhaft diamant- (metallähnlich) glänzend; härter als Flusspath; specif. Gewicht = 3,201 bis 3,25. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur in dünnen Splitterchen zu einer bräunlichen Schlacke. Seiner Zusammensetzung nach ist es dem Augit hinzuzurechnen. S. **Augit.** *R.*

Brookit. Ein nach **Brooke** benanntes Mineral, welches in Krystallen vorkommt, die einer geraden rhombischen Säule von 100° Neigung entsprechen. Es ist haar- bis rothbraun, diamantglänzend, durchscheinend und härter als Apatit. Es enthält Titan in seiner Mischung, ist aber nicht genauer untersucht. Man hat es, mit Anatas und Albit, zu Oisons im Dauphiné und Snowdon in Wales gefunden. *R.*

Brot, *pain*, *bread*. — Das Brot, dessen Verfertigung schon seit den ältesten Zeiten gekannt ist, bildet das allgemeinste und unentbehrlichste Nahrungsmittel der Menschen. Es ist nichts anderes als mit Wasser zu einem Teig geknetetes Mehl, welchen man, geradezu oder mit Beimischung eines Ferments, in Gährung versetzt. Diese Gährung (Brotgährung, deren Verlauf in dem Art. **Gährung** näher erörtert werden soll) wird, wenn sie bis zu einem gewissen Grade vorgeschritten ist, durch eine hinreichend hohe Temperatur (das Backen) unterbrochen.

Die Güte eines Brots hängt, aufser von der richtigen Behandlung, vorzugsweise von der Qualität des dazu verwendeten Mehls (siehe diesen

Digitized by

Artikel) ab. Die Bestandtheile des Mehls, welche bei der Brotbereitung die Hauptrolle spielen, sind das Stärkemehl, der Kleber (Pflanzenfibrin und Pflanzenleim) und Zucker. Da die Verhältnisse dieser Stoffe in den verschiedenen Mehlsorten sehr variiren, so muss auch, abgesehen von der Behandlungsweise und den Zusätzen, wodurch man verschiedene Brotsorten erzielt, das daraus bereitete Brot eine davon abhängige Qualität besitzen.

Der Bestandtheil des Mehls und folglich des daraus bereiteten Brotes, welcher im thierischen Körper zur Blutbildung allein verwendet werden kann, ist der stickstoffhaltige Kleber (Pflanzenfibrin und Pflanzenleim); je reicher ein Mehl an diesem Stoffe ist, desto nahrhafter muss es seyn.

Zur Brotbereitung dient vorzugsweise Roggenmehl und Weizenmehl. Ueber die Bestandtheile verschiedener Mehlsorten siehe den Art. Mehl.

Als Gährungsmittel, als Ueberträger der Zersetzung, welche in der Brotgährung die Bestandtheile des Mehls erleiden, auf den Brotteig benutzt man in Deutschland vorzugsweise den Sauerteig, in Frankreich und England, so wie auch in Deutschland für feinere Backwerke, Bierhefe. Der Sauerteig ist in Gährung begriffener Brotteig, in welchem wenn er nicht sogleich benutzt werden kann, der weiter schreitenden Zersetzung durch täglichen Zusatz von neuem Mehl, das sogenannte Anfrischen, ein Ziel gesetzt wird. Man nimmt gewöhnlich auf ein Teigquantum, welches 40 Pfd. Brot liefern soll, 1½ Pfd. Sauerteig.

Die Brotbereitung zerfällt in die Darstellung des Teigs und in das Ausbacken desselben.

Bei der Einteigung des Mehls ist es zur Hervorbringung eines gut beschaffenen Brotes von wesentlichem Belang, dass das Gährungsmittel mit allen Theilen des Teigs gleichförmig und innig in Berührung komme. Man mengt deshalb den Sauerteig oder die Hefe nicht dem schon mit Wasser angerührten Mehle bei, sondern man knetet den vorher mit etwas warmem Wasser angerührten Sauerteig dem Mehle nach und nach, in zuerst kleineren, dann gröfseren Antheilen, unter Zusatz des erforderlichen Wassers und Salzes, bei und lässt zwischen jedem Einkneten einige Zeit (4 — 6 Stunden) verstreichen, wodurch die gehörige Erweichung der Mehltheilchen und ein gleichförmiges Eintreten der Gährung an allen Punkten des Teigs bewirkt wird. Das Kneten des Teigs muss mit Kraft, Geschick und Schnelligkeit geschehen, so dass viel Luft in den Teig kommt und das Wasser mit dem Mehle so innig wie möglich gemengt wird. Die Darstellung des Brotteigs ist im Grunde nur ein schneller auf einander folgendes Anfrischen des Sauerteigs, wodurch endlich, bei immer wachsender Menge des Ferments, die ganze Masse in Gährung geräth, welches man das Aufgehen nennt. — Man rechnet im Durchschnitt auf 3 Theile Mehl 2 Theile Wasser und erhält davon 4 Theile Brot, auf welche Verhältnisse jedoch die Trockenheit des Mehles grofsen Einfluss hat. Je trockener letzteres ist, desto mehr Wasser bindet es, bei gleichem Gewichte, und desto gröfser ist die Ausbeute an Brot.

Das Wasser, mit welchem man den Teig anknetet, so wie das Zimmer, in welchem die Verarbeitung des letzteren geschieht, dürfen keine zu niedere Temperatur besitzen, damit der Gährungsprocess nicht unterbrochen wird.

Der fertige, aufgegangene Teig wird nun, in eine geeignete Form gebracht, in dem auf 200 — 300° C. geheizten Backofen ausgebacken.

Digitized by Google

Die Zeit, welche zum Ausbacken erforderlich ist, richtet sich nach der Gröfse, nach der Beschaffenheit des Brotes und auch nach seiner Form; weifses Brot erfordert kürzere Zeit als schwarzes.

Die Veränderungen, welche der Brotteig durch das Backen erleidet, sind noch nicht so genau erforscht, als sie es verdienen. Die erste Einwirkung der Hitze muss in dem Teig eine Art von Kleisterbildung zur Folge haben; bei längerem Aufenthalt in dem heifsen Ofen oder bei einer über 150° liegenden Temperatur tritt, an der Oberfläche der Brote, eine theilweise Röstung des Stärkemehls ein, wodurch Stärkegummi und ein eigenthümliches brenzlich-aromatisches Oel erzeugt werden, welchen die Brotrinde den angenehmen Geschmack und Geruch verdankt. Der Kleber bleibt, sofern er nicht durch die Gährung des Teigs schon eine partielle Zersetzung erlitten hat, in der Mitte des Brotes unverändert; er bildet, vermöge seiner Zähigkeit, gleichsam das Skelett des Brotes und bedingt, so wie die durch die Wärme noch ausgedehnten Gasarten (Kohlensäure, Weingeist und Wasserdampf), die sich bei der Gährung des Teiges entwickelten, die schwammartige, elastisch-lockere Beschaffenheit des Brotes.

Die Bereitung des ungesäuerten Brotes ist noch einfacher als die des gesäuerten, insofern man hierzu das Mehl geradezu mit Wasser zu einem Teige anknetet und alsdann, wenn die Masse an einem warmen Orte kurze Zeit gestanden hat, backt.

Zur Bereitung des Zwiebacks, die indessen nicht in allen Ländern auf gleiche Weise geschieht, wird dem Teige meistens kein Gährungsmittel, niemals aber Salz zugesetzt und derselbe in einem etwas schwächer geheizten Ofen gebacken. Die Brote werden, in dem Maafse, als man sie aus dem Ofen nimmt, vorsichtig in Kisten gepackt und in geheizte Räume gestellt, bis sie ihren ganzen Wassergehalt verloren haben.

Man hat versucht, durch Zusatz von Salzen, welche in höherer Temperatur Kohlensäure entwickeln oder selbst gasförmig werden, wie kohlensaure Talkerde, kohlensaures Ammoniak, das Brot lockerer zu machen oder ihm seine Säure zu benehmen; durch andere Zusätze, wie durch Alaun, Kupfervitriol bezweckte man ein weifseres oder besseres Ansehen oder auch die Fähigkeit, mehr Wasser aufzunehmen; aber alle diese Künsteleien sind, als zur Erzielung eines wirklich guten, schmackhaften Nahrungsmittels unnöthig oder gar der Gesundheit nachtheilig, zu verwerfen.

Das Mehl von Hülsenfrüchten (Erbsen, Bohnen), von Reis oder Kartoffeln ist für sich allein zur Brotbereitung nicht geeignet; der Grund möchte darin liegen, weil sie statt des Klebers einen andern stickstoffhaltigen Nahrungsstoff, das Pflanzencasein oder doch nur sehr wenig von ersterem enthalten; sie können dagegen als Zusatz zu Weizen- oder Roggenmehl, namentlich zu sehr kleberreichem, dienen. *W.*

Brotgährung s. Gährung.

Bruch. Der Bruch der festen Körper bietet sich entweder in vollkommen ebenen, für eine und dieselbe Substanz constante Richtung zeigenden Flächen oder in nicht völlig ebenen, oft undeutlichen Flächen von zufälliger Richtung. Die erste Art des Bruches kommt bei solchen Körpern vor, die Kristallisationsfähigkeit besitzen, und wird die regelmäfsige Theilbarkeit (s. Blätterdurchgang) derselben genannt; die zweite Bruchart wird dann schlechtweg mit Bruch (gemeiner Bruch) bezeichnet und fällt mit den Ausdrücken: Gefüge, Structur, Textur,

Digitized by Google

Korn u. s. w. zusammen. Dieser gemeine Bruch ist nun entweder derb (mehr oder weniger eben, flachmuschelig, grofs- und kleinmuschelig, splitterig u. s. w.), oder faserig (parallel-faserig, strahlig-faserig), oder körnig (grofs- und kleinkörnig), oder endlich erdig. Bei dehnbaren Metallen nennt man den Bruch hackig. *R.*

Brucin. (*Brucinum; Brucine; Caniramin.*) Alkaloid. Formel und Zusammensetzung siehe Basen, organische. Symbol $\dot{Br}$.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Brucins muss hier erwähnt werden, dass die Seite 706 erwähnte Formel $C_{44}H_{30}N_4O$, wonach sich also in einem Aequivalent dieser Basis 4 Atome Stickstoff befinden, durch neue Analysen von Will und Varrentrapp bestätigt worden ist.

Das Brucin ist 1819 von Pelletier und Caventou in der sogenannten falschen Angusturarinde entdeckt worden, die man von der Brucea antidyssenterica s. ferruginea ableitete und daher dem Alkaloid den Namen Brucin ertheilte. Da es sich später ergab, dass diese Rinde von Strychos nux vomica kommt, so wurde der Namen Caniramin (siehe dies) für das Brucin vorgeschlagen, der jedoch wenig Aufnahme gefunden hat. Das Brucin kommt ferner in den Krähenaugen und in den St. Ignatiusbohnen neben dem Strychnin, an die noch wenig untersuchte Igasursäure (?) gebunden, vor.

Darstellung. Aus der falschen Angusturarinde stellten Pelletier und Caventou das Brucin dar, indem sie dieselbe zuerst durch Behandeln mit Aether von Fett befreiten und hierauf wiederholt mit Alkohol auskochten. Von den Auszügen wurde der Alkohol abdestillirt und aus dem in Wasser gelösten Rückstande der Farbstoff durch Bleiessig gefällt und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde, nachdem das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und durch ein Filter entfernt war, mit Bittererde gekocht und abermals filtrirt, worauf sie nach dem Verdampfen körniges Brucin lieferte, das noch mit Farbstoff verunreinigt war. Dasselbe wurde durch Zusatz von Kleesäure in kleesaures Salz verwandelt und dieses mit absolutem Alkohol von 0° Temperatur behandelt, der mit Hinterlassung des Salzes den Farbstoff aufnimmt. Das kleesaure Brucin wurde nochmals durch Einkochen mit Wasser und Bittererde zersetzt und die Masse mit Alkohol in der Wärme behandelt, der nach dem Filtriren und Abdampfen das Brucin in reinem Zustande hinterliefs. Dieses Verfahren ist von Thénard dahin vereinfacht worden, dass er die Rinde mit Wasser auszieht, die Auflösung mit etwas Kleesäure vermischt, zur Extractdicke verdampft und dieses bei 0° mit wasserfreiem Alkohol behandelt, der mit Hinterlassung kleesauren Brucins alles übrige auflöst. Nach dem Kochen des Brucinsalzes mit Wasser und Bittererde, wird das gefällte Brucin mit kochendem Alkohol ausgezogen, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Da die falsche Angusturarinde kein Strychnin enthält, so ist das daraus dargestellte Brucin stets frei von Strychnin. —

In der Regel wird jedoch das Brucin aus den Krähenaugen bei Gelegenheit der Darstellung des Strychnins bereitet und seine Trennung von diesem beruht dann entweder darauf, dass das Brucin in schwachem Alkohol löslich ist, während das Strychnin davon nicht aufgelöst wird, oder in dem Umstande, dass das schwerlösliche salpetersaure Brucin leichter krystallisirt als das salpetersaure Strychnin. Das Brucin wird daher bei der Darstellung des Strychnins aus allen alkoholischen Mutterlaugen

Digitized by Google

erhalten, aus welchen das Strychnin herauskrystallisirt ist. (Vergl. Strychnin).

Nach Corriol werden die beiden Basen am vortheilhaftesten auf die folgende Weise erhalten: die Krähenaugen werden in Wasser gekocht, und wenn sie hinlänglich aufgeweicht sind, gemahlen, wieder in dasselbe Wasser gebracht und nochmals zwei Stunden lang gekocht. Man presst aus und wiederholt das Auskochen noch zweimal. Sämmtliche Flüssigkeiten werden zur Syrupdicke verdampft und so lange mit Alkohol versetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man entfernt auf diese Weise alle schleimigen Theile und der Alkohol enthält nur (igasursaures) Brucin und Strychnin, Farbstoff und ein wenig fette Materie. Man kolirt und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus, welchen man zu der ersten Flüssigkeit fügt, worauf man den Alkohol abdestillirt und den Rückstand im Wasserbade zu Extract verdampft. Dieses Extract wird in kaltem Wasser wieder gelöst, welches etwas fette Materie zurücklässt; man erwärmt die Flüssigkeit und zersetzt sie durch einen Ueberschuss von Kalkmilch, welche das Brucin und Strychnin sammt dem Farbstoff niederschlägt. Man presst den entstandenen Niederschlag aus und trocknet ihn, worauf er zwei bis dreimal mit starkem siedenden Alkohol behandelt wird. Die Auflösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Alkohols eine aus Brucin, Strychnin und Farbstoff bestehende Masse, welche man mit schwachem Alkohol (von 20° Baumé) übergiefst, der das Brucin und den Farbstoff mit Hinterlassung des Strychnins auflöst. Man verdampft die erhaltene Auflösung zur Syrupdicke und sättigt sie kalt mit verdünnter Schwefelsäure, von welcher man einen kleinen Ueberschuss giebt. Nach zwei bis drei Tagen ist alles zu einer krystallinischen Masse von schwefelsaurem Brucin gestanden, welches man durch Auspressen von der anhängenden schwarzen Mutterlauge befreit, in Wasser auflöst, durch Kohle entfärbt, filtrirt und mit Ammoniak niederschlägt. Es ist hier wesentlich, dass man das schwefelsaure Brucin in der Kälte darstellt, weil dieses Salz sonst eine Verbindung mit dem Farbstoff eingehen würde, woraus dieser nur schwierig zu entfernen ist. Die ammoniakalische Flüssigkeit, aus welcher man das Brucin niedergeschlagen hatte, enthält davon noch einen beträchtlichen Theil, der in dem Maafse als das Ammoniak an der Luft verdampft, herausfällt. Der oben bei dem Behandeln mit schwachem Alkohol gebliebene Rückstand liefert in siedendem Alkohol gelöst das Strychnin durch freiwillige Krystallisation. Die dabei erhaltenen Mutterlaugen enthalten noch Brucin.

Nach Wittstock werden die Krähenaugen mit Branntwein von 0,94 specif. Gew. einmal aufgekocht, die Flüssigkeit abgegossen, die Krähenaugen im Trockenofen getrocknnt, worauf sie sich leicht pulvern lassen. Sie werden alsdann noch zwei- bis dreimal mit Branntwein von gleicher Stärke behandelt und von den vereinigten Flüssigkeiten der Weingeist abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, welches den Farbstoff nebst Fett und Pflanzensäuren niederschlägt.

Man wäscht den Niederschlag gehörig aus und dampft die davon abfiltrirte Flüssigkeit so weit ein, dass für jede 16 Unzen der angewendeten Krähenaugen 6 bis 8 Unzen Flüssigkeit bleiben, zu welcher Menge man zwei Drachmen Bittererde setzt und damit mehrere Tage lang stehen lässt, um alles Brucin sich ausscheiden zu lassen. Der oben erwähnte Niederschlag liefert getrocknet und mit Alkohol von 0,835 specif. Gew.

Digitized by Google

behandelt, nach dem Abdestilliren des letztern das Strychnin als weifses krystallinisches Pulver, während Brucin in dessen Mutterlauge zurückbleibt. Am zweckmäfsigsten soll es indessen seyn, das Strychnin sammt seiner Mutterlauge mit sehr verdünnter Salpetersäure, ohne Ueberschuss der letzteren, zu sättigen, und bei mäfsiger Wärme zu verdampfen. Nach dem Erkalten schiefst das Strychninsalz zuerst in weifsen, federartigen Krystallen an, die man hinwegnimmt, worauf ein Theil des salpetersauren Brucins in festen Krystallen, das meiste jedoch, wegen fremder Einmengungen als eine gummiartige Masse, sich ausscheidet, die aufs neue mit Bittererde und Alkohol wie oben behandelt wird, um das Brucin krystallisirt zu bekommen. Beim Ausfällen des Brucins durch Bittererde bleibt immer viel davon aufgelöst, welches sich erst in 6 bis 8 Tagen in krystallinischen Körnern absetzt. Wittstock erhielt auf diese Weise aus 16 Unzen Krähenaugen 50 Gran salpetersaures Brucin und 40 Gran salpetersaures Strychnin. Merk nimmt an, dass im Durchschnitt 100 Pfd. (à 16 Unzen) Krähenaugen 2 Unzen Brucin und 10 Unzen Strychnin liefern. Doch fand er dieses Verhältniss wechselnd, je nach der Methode der Darstellung.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt aus einer etwas mit Wasser verdünnten Lösung in Alkohol, beim freiwilligen Verdunsten in farblosen, durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen. Beim schnelleren Abdampfen bildet es perlmutterglänzende Blättchen oder blumenkohlähnliche Zusammenhäufungen. Diese Krystalle sind das Hydrat des Brucins und verlieren bis etwas über 100° erhitzt 15,5 (Regnault) = 8 At., nach J. L. 18,5 Proc. = 10 Atomen, Wasser. Das geschmolzene Brucin ist eine nicht krystallinische, wachsähnliche Masse, die gepulvert und mit Wasser übergossen nach einigen Tagen das Hydratwasser wieder aufnimmt. Wenn das Brucin aus den Auflösungen seiner Salze durch kaustisches Alkali niedergeschlagen wird, so scheidet es sich auf dem Boden der Gefäfse in Gestalt einer zähen klebrigen Masse aus, die nichts anders ist, als wasserfreies Brucin, welches, in reines Wasser gebracht, aufschwillt und unter Aufnahme von Hydratwasser zerfällt. Dieses Verhalten des Brucins ist so characteristisch, dass Robiquet es vorschlägt, um die Verunreinigung des Strychnins mit Brucin nachzuweisen. Ersteres wird zu diesem Ende mit einigen Tropfen Säure in heifsem Wasser aufgelöst und in der Hitze mit Ammoniak niedergeschlagen. Reines Strychnin bildet alsdann einen pulverigen Niederschlag, während derselbe bei der Gegenwart von Brucin pechartig, dem Gefäfse anklebend ist. Das Brucin liefert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, brennbares und sehr wenig kohlensaures Gas, Wasser, viel brenzliches Oel und kein Ammoniak.

Das Brucin ist löslich in Wasser und erfordert 850 Theile kaltes und 500 Theile kochendes Wasser zur Auflösung. Es ist darin um so auflöslicher, je mehr es durch einen Gehalt an Extractivstoffen verunreinigt ist. Es ist leicht löslich in Alkohol, selbst in schwachem, unlöslich in Aether und in fetten Oelen, und in geringer Menge löslich in flüchtigen Oelen. Seine Auflösungen haben einen starken anhaltend bitteren Geschmack.

Durch Chlor wird das Brucin zerstört, sowohl wenn es direct, als auch in Wasser zertheilt oder als Salz gelöst damit behandelt wird. In den letzteren Fällen entsteht in der Flüssigkeit durch Chlor eine anfangs gelbe, alsdann dunkelrothe Färbung, welche bei weiterem Hinzuleiten

Digitized by Google

von Chlor wieder abnimmt und endlich gelblich wird. Auf Unkosten des Brucins wird Salzsäure gebildet, während sich gelbliche Flocken ausscheiden. Man erhält die letzteren, nach dem Sättigen der gebildeten Salzsäure mit Ammoniak, als eine glänzende weifse in Wasser unlösliche Materie, von bitterem Geschmack, die in Alkohol löslich aber nicht krystallisirbar ist. Dieselbe wirkt nicht giftig. Ueber das Verhalten des Jods zum Brucin siehe Basen, organische.

Die Salpetersäure giebt mit dem Brucin eine schöne rothe Lösung, deren Farbe um so lebhafter ist, je reiner das Alkaloid war, und die durch Schwefelwasserstoffgas, schweflige Säure oder salzsaures Zinnoxydul wieder entfärbt wird. Beim Erwärmen oder weiterem Zusatze von Salpetersäure geht die rothe Farbe der Auflösung in Gelb über und wenn zu der gelbgewordenen Flüssigkeit Zinnchlorür hinzugefügt wird, so entsteht darin augenblicklich eine lebhaft violette Färbung und ein gleichfarbiger Niederschlag. Dieses ausgezeichnete Verhalten des Brucins dient, um seine Anwesenheit im Strychnin nachzuweisen und es von Morphin zu unterscheiden. Von letzterem ist es auch dadurch verschieden, dass es bei der Zersetzung mittelst einer kräftigen electrischen Säule am positiven Poldrahte eine braune Färbung annimmt, was bei Morphin nicht der Fall ist.

Das Brucin besitzt sowohl für sich, als auch in seinen Salzen eine sehr heftig giftige Wirkung, die sich, wie bei dem Strychnin, namentlich auf das Rückenmark äufsert. Wie jenes wird es in der Medicin gegen Lähmungen und örtliche Atrophie, und da es weniger energisch wirkt, in gröfserer Gabe angewendet. *J. L.*

Brucinsalze. Das Brucin bildet Salze, welche einen bitteren Geschmack besitzen, theils neutral, theils sauer und meistens krystallisirbar sind. Die bei 100° getrockneten sauerstoffsauren Salze halten ein Atom Wasser zurück, das ohne Zersetzung durch höhere Temperatur nicht entfernt werden kann. Durch concentrirte Salpetersäure erleiden sie eine ähnliche rothe Färbung, wie das Alkaloid. Sie werden durch alle Alkalien, durch Bittererde und aufserdem auch durch Morphin in Strychnin zersetzt, indem Brucin niedergeschlagen wird. Es ist erwähnt worden, dass das Brucin in der Hitze durch Alkalien niedergeschlagen eine klebrige Masse bildet, die durch Aufnahme von Wasser sich in krystallisirtes Brucin verwandelt.

Chlorwasserstoffsaures Brucin, $\overset{+}{\mathrm{Br}}\mathrm{Cl_2H_2}$, ist leicht löslich, krystallisirbar; Brucin-Platinchlorid $\overset{+}{\mathrm{Br}}\mathrm{Cl_2H_2} + \mathrm{Pl} + \mathrm{Cl_4}$; gelbes krystallinisches im Wasser sehr schwerlösliches Pulver. Essigsaures Brucin ist leicht löslich, nicht krystallisirbar. Neutralisirt man verdünnte Jodsäure mit Brucin, so erhält man eine neutrale Flüssigkeit, die beim Verdampfen in ein basisches, in weifsen säulenglänzenden Nadeln krystallisirendes und in ein saures Salz zerfällt, welches in harten vierseitigen Nadeln anschiefst. Diese beiden Salze verdienen eine besondere Untersuchung. Das Jodwasserstoffsaure Brucin, $\overset{+}{\mathrm{Br}},\mathrm{J_2H_2}$, ist schwerlöslich, leicht krystallisirbar. Mit Oxalsäure bildet das Brucin ein krystallisirbares saures Salz. Eine neutrale Auflösung von Brucin in Phosphorsäure krystallisirt nicht, bei Ueberschuss von Säure bilden sich beim Abdampfen grofse rechtwinklige Tafeln, die an der Luft verwittern. Salpe-

Digitized by

tersaures Brucin, $\overset{+}{Br}, N_2O_5 + 5$ aq., bildet vierseitige mit zwei Flächen zugeschärfte Prismen, die sich bei gelindem Erwärmen und durch überschüssige Salpetersäure röthen. Schwefelsaures Brucin, $\overset{+}{Br}, SO_3 + 8$ aq., leichtlöslich, krystallisirbar. *J. L.*

Brucit s. Chondodrit.

Brunolsäure. Von Runge aus dem Steinkohlentheeröl dargestellt. *Poggend. Annal. XXI.* 65. 315. *XXXII.* 308.

Sie wird bei der Darstellung der Karbolsäure erhalten, indem 12 Thle. Steinkohlentheeröl, 2 Thle. Kalk und 50 Thle. Wasser gemischt unter öfterem Umschütteln sich überlassen werden. Der Kalk verbindet sich mit der Karbolsäure, welche durch Salzsäure als ein braunes Oel aus der Flüssigkeit gefällt wird. Diese unreine Karbolsäure wird mit Wasser gewaschen, und mit Wasser vermischt der Destillation unterworfen, bis etwa ein Drittel des Oeles übergegangen ist. Das Uebergehende ist Karbolsäure, während der schwarze zähe Rückstand aus zwei Säuren, der Brunolsäure und der Rosolsäure besteht. Er wird mit Wasser so lange gekocht, als noch ein Geruch nach Karbolsäure wahrnehmbar ist, hierauf in sehr wenig Alkohol gelöst und mit Kalkmilch vermischt. Es entstehen eine schöne, rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk, während ein brauner Niederschlag von brunolsaurem Kalk zu Boden fällt. Derselbe wird durch Salzsäure zersetzt und mit Kalkmilch wieder niedergeschlagen, wodurch eine Beimengung von Rosolsäure entfernt wird, welche gelöst bleibt. Man wiederholt diese Operation, so lange als die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch von Rosolsäure röthlich gefärbt wird. Die Brunolsäure wird endlich in kaustischer Natronlauge gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, gewaschen und in Alkohol gelöst und dieser verdunstet.

Die Brunolsäure bildet eine asphaltähnliche, glasige, glänzende Masse, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Die Verbindungen derselben mit Salzbasen sind braun und die meisten unlöslich. Da nicht angegeben wird, ob diese Substanz saure Reaction besitzt und kohlensaure Salze zerlegt, auch weder sie selbst, noch eine ihrer Verbindungen analysirt wurde, so ist es jedenfalls zweifelhaft, ob derselben überhaupt der Charakter einer Säure eigenthümlich ist. *J. L.*

Buchenrinde (v. *Fagus sylvatica*). Die Buchenrinde enthält nach der Analyse von Braconnot einen im Geruch der Vanille ähnlichen Stoff; 2,08 Proc. Gerbstoff; eine eigenthümliche rothe Materie; Gummi; Moder, zum Theil mit Kali verbunden. *J. L.*

Bucholzit s. Cyanit.

Buchsbaumkohle. Das Holz von *Buxus sempervirens* enthält bei 100° getrocknet 49,368 Proc. Kohlenstoff. Die aus demselben erhaltene Kohle ist ausgezeichnet durch ihre grofse Absorptionsfähigkeit für Gase. Nach den Beobachtungen von de Saussure, die er bei einer Temperatur von 11 bis 13° und unter einem Drucke von 724^{mm} anstellte, absorbirte im Mittel aus mehren Versuchen ein Volum Buchsbaumkohle:

Digitized by Google

Ammoniakgas	90 Vol.	Oelbildendes Gas.	35 Vol.
Chlorwasserstoffgas. .	85 »	Kohlenoxydgas . .	9,42 »
Schwefligsaures Gas .	65 »	Sauerstoffgas . . .	9,25 »
Schwefelwasserst -Gas	55 »	Stickgas	7,5 »
Stickstoffoxydulgas . .	40 »	Wasserstoffgas . .	1,75 »
Kohlensäuregas	35 »		

Nach den Versuchen von Allen und Pepys nimmt verkohltes Buchsbaumholz bei achttägigem Liegen an der Luft 14,0 Gewichtsprocente Wasserdampf auf.

Ueber die durch Absorption des Sauerstoffgases mittelst Buchsbaumkohle gebildete Kohlensäure siehe Absorption Seite 22. *J. L.*

Bucklandit s. Epidot.

Buntbleierz s. Grünbleierz.

Buntkupfererz (*Cuivre pyriteux hépatique. — Purple Copper*). Ein Mineral, welches selten in Krystallen des regelmäfsigen Systems, meist nur massig derb erscheint. Es ist dunkelkupferroth bis tombackbraun, oft bunt angelaufen, undurchsichtig, fast metallglänzend, ist so hart als Kalkspath und hat ein specif. Gewicht = 5. Vor dem Löthrohr lässt es sich zu einer stahlgrauen, dem Magnete folgsamen Kugel schmelzen. Die Untersuchungen über dieses Mineral haben ziemlich abweichende Rssultate gegeben. Aus den neuesten derselben von Plattner ergiebt sich, dass die Bestandtheile Cu_2S und FeS sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, ja dass selbst statt FeS oft Fe_2S_3 vorhanden sei. Die krystallisirten Abänderungen lassen sich indessen mit $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$ bezeichnen. Es findet sich auf Gängen und Lagern mit Kupferglanz und Kupferkies u. s. w in Sachsen, Thüringen, Schlesien, Hessen, Cornwall, Schweden, Ungarn u. s. w., und wird auf Kupfer benutzt *R.*

Bustamit nennt A. Brogniart ein mit Quarz und Braunstein zu Real de Minas in Mexico vorkommendes, neben kieselsaurem Manganoxydul auch kieselsauren Kalk enthaltendes Rothbraunsteinerz. *R.*

Butter, gemeine, *butyrum*, *beurre*. — Bestandtheil der Milch der Säugethiere. — Die Butter, welche in der Milch in kleinen Kügelchen suspendirt ist und ihr durch diesen Zustand die emulsionsartige Beschaffenheit ertheilt, scheidet sich beim ruhigen Stehen der Milch, gemengt mit Käsestoff und noch etwas Milch, auf ihrer Oberfläche in der Form von Rahm oder Sahne ab.

Aus dem Rahm gewinnt man die Butter durch anhaltendes Schlagen oder Stampfen desselben (Buttern), wobei sich die Fettkügelchen zu gröfsern Massen vereinigen und sich von der in dem Rahme noch enthaltenen molkenartigen Flüssigkeit vollständig trennen. Diese Flüssigkeit, in welcher die Butter, nach geschehenem Buttern, schwimmt, nennt man Buttermilch.

Die Butter, wie sie in den Haushaltungen verbraucht wird, besteht der Hauptmasse nach aus reiner Butter, und ungefähr $^1/_6$ ihres Gewichts Buttermilch. Man befreit sie davon durch Schmelzen in einem hohen Gefäfse bei 60° C., Abgiefsen des oben aufschwimmenden klaren Fettes, Filtriren und Waschen desselben mit Wasser von 40°, so lange dieses noch etwas aufnimmt.

Digitized by Google

Die so erhaltene reine Kuh-Butter ist ein Gemenge von 68 Th. margarinsaurem, 30 Th. butterölsaurem und 2 Th. butter-, caprin- und capronsaurem Glyceryloxyd (Bromeis). Chevreul giebt als Bestandtheil der Butter noch Stearin an, welches Bromeis nicht nachweisen konnte. Aufserdem enthält die Butter meistens einen gelben Farbestoff, der aber zufällig ist und von den Nahrungsmitteln herrührt. Die geschmolzene Butter lässt sich auf 26,5° abkühlen, bevor sie erstarrt, ihre Temperatur steigt aber während des Festwerdens wieder auf 32°. Kochender Alkohol von 0,822 spec. Gew. löst 3,46 Proc. Butter auf. Die Consistenz der Butter wechselt je nach ihrem Gehalt an Margarin und den anderen darin vorkommenden flüssigen Fetten. So fand Braconnot in der fetten gelben Sommerbutter der Vogesen 60 Proc. gelbes, ölartiges, riechendes und 20 Proc. festes, bei 57,5° schmelzendes Fett; die weifse harte Winterbutter der Vogesen enthielt dagegen auf 35 Proc. Oel, 65 Proc. festes Fett. Die Verseifung der Butter durch Alkalien geht sehr leicht vor sich. Durch Zersetzung der Seife mittelst Weinsäure erhielt Chevreul von 100 Th. Butter 88,5 Th. eines Gemisches aus Oel-, Margarin- und wenig Talgsäure und eine wässrige Auflösung, die neben der Buttersäure, Caprin- und Capronsäure, 11,85 Th. Glycerin enthielt.

Die Butter aus Frauenmilch ist der Kuhbutter ähnlich zusammengesetzt; die Ziegenbutter enthält, aufser den obigen Fetten, noch *Hircinfett* (Chevreul), und die Butter aus Schaf-, Esel- und Stutenmilch, so wie die der Frauenmilch soll, nach Braconnot's Angabe, mehr ölartiges Fett enthalten, als die Butter der Kühe und Ziegen. Die Butter hat grofse Neigung, ranzig zu werden. Man verhindert diefs durch einen Salzzusatz. Nach Thénard verliert sie diese Neigung in hohem Grade, wenn man sie durch Schmelzen bei 60° von der beigemengten Milch und Käse möglichst befreit.

Die Buttermilch riecht säuerlich, röthet Lackmus und liefert, nach Chevreul, bei der Destillation Buttersäure und im Rückstande Käse, Milchzucker und die übrigen Bestandtheile der Milch. Sie lässt sich durch Filtration klar erhalten. *Wl.*

Buttermilch, siehe Buttter.

Buttermilcherz (Buttermilchsilber. — *Earthy corneous Silver*) nennt man ein, früher zu St. Andreasberg am Harz vorgekommenes, inniges Gemenge aus Silberhornerz (Chlorsilber) und Thon. *R.*

Buttermilchsilber s. Buttermilcherz.

Butterölsäure. — Bestandtheil der Kuhbutter und wahrscheinlich der anderen Butterarten. Von Bromeis in reinem Zustande daraus abgeschieden und untersucht. Formel: $C_{34}\ H_{60}\ O_4$+aq.

Zusammensetzung des Hydrats (Bromeis):

		in 100 Th.
34 At. Kohlenstoff	2598,79	74,55
62 „ Wasserstoff	386,86	11,12
5 „ Sauerstoff	500,00	14,33
	3485,65	100,00

Digitized by Google

der Säure in dem Barytsalze:

			in 100 Th.
34 At.	Kohlenstoff	2598,79	77,05
60 „	Wasserstoff	374,39	11,09
4 „	Sauerstoff	400,00	11,86
		3373,18	100,00

Zur Darstellung der Butterölsäure wird das durch Pressen der gereinigten Kuhbutter von dem festen Antheil (dem Margarin) geschiedene flüssige Fett mittelst Kalilauge verseift, die aus der Seife durch Schwefelsäure abgeschiedene fette Säure, zur Entfernung aller Butter-, Caprin- und Capron-Säure, wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch mehrstündige Digestion mit ihrem halben Gewichte feingeriebenem Bleioxyd im Wasserbade in Bleisalz verwandelt. Man lässt dieses nun, mit dem doppelten Volum Aether gemischt, 24 Stunden in der Kälte stehen, wo unlösliches margarinsaures Bleioxyd entsteht, während sich saures butterölsaures Bleioxyd im Aether auflöst. Die letztere Auflösung wird nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt, wodurch die Butterölsäure abgeschieden wird, die sich mit dem Aether auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Der Aether wird durch Verdampfen entfernt, die erhaltene Säure wieder an Alkali gebunden, der Seifenleim, unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron, mit Kochsalz vermischt, wo sich butterölsaures Natron abscheidet, welches man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Aussalzen von allen in Wasser löslichen färbenden Substanzen reinigt. Zuletzt wird die reine farblose Natronseife durch Weinsäure zerlegt, wo sich das Butterölsäurehydrat abscheidet, welches man durch Waschen mit Wasser von anhängender Weinsäure befreit. Um die Säure farblos zu erhalten, löst man sie in 10—12 Th. Alkohol auf und kocht sie mit reiner Thierkohle. — Bei allen diesen Operationen muss soviel als möglich Erwärmung und Luftzutritt vermieden werden, da die leicht veränderliche Butterölsäure unter diesen Umständen den Sauerstoff der Luft sehr rasch aufnimmt.

Die nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende reine Butterölsäure ist eine farblose ölartige Flüssigkeit, von 0,904 — 0,905 spec. Gew. Verliert beim Erwärmen mit Bleioxyd des Hydratwasser (= 3,21 Procent), verdickt sich an der Luft, unter Absorbtion des 20fachen Volums Sauerstoff, ohne dass hierbei Kohlensäure oder Wasser gebildet wird. — Erhitzt man das Butterölsäurehydrat etwas über 100°, so bräunt es sich stark, noch vor dem Eintreten des Siedens entweicht eine reichliche Menge Kohlenwasserstoff, etwas Kohlensäure und Wasser, während nach beendigter Destillation etwas Kohle in der Retorte bleibt. Das Destillat ist farblos und liefert durch Auskochen mit Wasser keine Fettsäure. Die wässrige Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen Niederschlag, wird aber durch salpetersaures Silberoxyd, Chlorcalcium und essigsaures Bleioxyd nicht gefällt (Bromeis). *Wl.*

Butterölsaure Salze. — Die butterölsauren Salze sind ähnlich den ölsauren, weich, klebend oder mäfsig fest. Sie enthalten, so weit sie untersucht sind, auf 1 At. Säure, 1 At. Base. Sie sind in Alkohol löslicher als in Wasser.

Butterölsaures Aethyloxyd, $C_{34} H_{60} O_4 + AeO$, erhält man durch Sättigung einer alkoholischen Auflösung von Butterölsäure mit

Digitized by Google

salzsaurem Gas und Entfernung der Salzsäure durch Waschen mit heifsem Wasser, als eine fast farblose, dünnflüssige Flüssigkeit, von schwachem Geruch und Geschmack. Wird bei der Destillation zersetzt.

Butterölsaures Natron, $C_{34} H_{60} O_4 + NaO$. — Durch Verseifen der Butterölsäure mit kohlensaurem Natron, Auflösen der stark gepressten und im Wasserbade getrockneten Seife in starkem Alkohol und Filtriren erhält man beim Erkalten eine dicke Gallerte.

Butterölsaurer Baryt, $C_{34} H_{60} O_4 + BaO$. — Man erhält dieses Salz leicht durch Zersetzung der Ammoniakseife mittelst Chlorbarium und rasches Auswaschen des Niederschlags mit kaltem Wasser, oder man fällt die weingeistige Auflösung des Natronsalzes mit Chlorbarium. Der butterölsaure Baryt ist ein sehr lockerer, weifser Niederschlag, der beim Erwärmen schmilzt, aber nach dem Erkalten spröde und leicht zerreiblich ist.

Butterölsaures Bleioxyd und Silberoxyd sind ihrer klebenden Beschaffenheit oder leichten Zersetzbarkeit halber nur schwierig rein zu erhaltende Verbindungen. — Das Kupfersalz bildet im geschmolzenen Zustande eine spangrüne, durchsichtige, stark klebende Masse.

Wl.

Buttersäure, *acide butyrique*. — Formel der wasserfreien Säure: $C_8 H_{11} O_3$ (?); des Hydrats: $C_8 H_{12} O_3 + aq$. — *Chevreul* stellte die Formel $C_8 H_{11} O_3 + aq$. auf; nach der Analyse des buttersauren Baryts von Bromeis ist indessen erstere die richtige.

Zusammensetzung:			in 100 Theilen.
8 At. Kohlenstoff	611,48	—	55,64
14 » Wasserstoff. . . .	87,35	—	8,03
4 » Sauerstoff	400,00	—	36,33
	1098,83	—	100,00

Chevreul erhielt durch die Analyse der an Bleioxyd gebundenen Säure 62,82 Kohlenstoff, 7,01 Wasserstoff und 30,17 Sauerstnff, entsprechend nach Abzug des Hydratwassers der oben angegebenen Formel.

Darstellung siehe Buttersäuren.

Eigenschaften des Buttersäurehydrats. Wasserklare, ölartige Flüssigkeit von saurem Geruch nach ranziger Butter und beifsend saurem ätherartigen Geschmack; auf der Zunge verursacht sie einen weifsen Fleck. Ihr specif. Gew. ist bei 25° = 0,9765; sie wird bei — 9° noch nicht fest, macht auf Papier einen verschwindenden Fettfleck, verdunstet leicht an freier Luft, siedet oberhalb 100°, absorbirt, an der Luft aufbewahrt, Sauerstoffgas und verharzt zum Theil; sie ist entzündlich und brennt mit rufsender Flamme, lässt sich in jedem Verhältniss mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen mischen; starke Mineralsäuren scheiden das Hydrat aus seiner wässrigen Auflösung zum Theil ab; mit verdünnter Schwefelsäure destillirt zersetzt sich eine Portion davon. *J. L.*

Buttersäuren. — In der Butter der Kuh und Ziege sind, neben Margarinsäure und Butterölsäure, drei flüchtige Säuren enthalten, verschieden in ihrer Zusammensetzung und durch die Salze, welche sie bilden; sie sind von Chevreul entdeckt und mit Buttersäure, Caprinsäure und Caprons äure bezeichnet worden. Zu ihrer Darstellung

Digitized by Google

wendet man ihre Barytsalze an, welche gleichzeitig gewonnen und durch folgendes Verfahren von einander geschieden werden.

Man verseift Butter mit verdünnter Kalilauge und setzt dem klaren, mit heifsem Wasser verdünnten Seifenleime so lange im Ueberschuss eine Auflösung von Weinsäure zu, bis die fetten, in der Flüssigkeit unlöslichen Säuren abgeschieden sind. Buttersäure, Caprin- und Capronsäure bleiben in diesem Falle in der wässerigen Flüssigkeit in Auflösung. Die abgeschiedenen fetten Säuren werden in der Wärme mit Wasser abgewaschen, das Waschwasser und die eben erwähnte weinsäurehaltige Flüssigkeit in eine Retorte gegeben und so lange destillirt, als die Wasserdämpfe noch Geruch zeigen. Das Destillat enthält Buttersäure, Caprin- und Capronsäure gelöst, es wird mit Barythydrat gesättigt und zur Krystallisation abgedampft; man lässt die concentrirte Flüssigkeit von Zeit zu Zeit erkalten und trennt die sich bildenden Krystalle von der Mutterlauge. Die Krystalle der ersten Krystallisation bestehen aus caprinsaurem, die der letzten aus buttersaurem Baryt. Ein Theil buttersaurer Baryt bedarf $2^3/_4$, ein Theil capronsaurer Baryt $12^1/_2$ und ein Theil caprinsaurer Baryt 200 Theile Wasser zur Auflösung. Wenn man mithin ein Gemenge von capronsaurem und buttersaurem Baryt mit $2^3/_4$ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur übergiefst, so löst sich nur eine Spur capronsaurer Baryt auf, den man durch fortgesetzte Behandlung auf diese Weise rein erhält.

Das Buttersäurehydrat löst sich in allen Verhältnissen in Wasser; Capron- und Caprinsäurehydrat sind dagegen in Wasser schwer löslich und scheiden sich bei Zersetzung ihrer Salze durch Säuren ölartig auf der Oberfläche ab. Man kann demnach das Buttersäurehydrat leicht darstellen, wenn ihr Barytsalz in 6 Theilen Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mit der Vorsicht versetzt wird, dass noch ein kleiner Theil des Barytsalzes unzersetzt bleibt, den man zusetzen muss, wenn die Säure vorwaltet. Man erhält auf diese Weise eine etwas barythaltige Auflösung von Buttersäure in Wasser, aus welcher man reines, wasserhaltiges Buttersäurehydrat durch Rectification erhält; waren dem Barytsalze Spuren von Caprin- oder Capronsäure beigemengt, so bleiben diese in der Retorte an Baryt gebunden zurück; sie sind beide weniger flüchtig als die Buttersäure.

Das Buttersäurehydrat wird aus seiner wässerigen Auflösung durch Sättigung derselben vermittelst Chlorcalcium in der Form einer Oelschicht abgeschieden. Man kann die partielle Zersetzung durch Schwefelsäure bei einem buttersäurehaltigen capronsauren Baryt benutzen, um im Rückstande der Destillation reinen capronsauren Baryt zu gewinnen.

Zur Darstellung des Caprin- und Capronsäurehydrats werden ihre trocknen Salze in einem hohen Glascylinder mit etwas mehr als ihrem halben Gewichte verdünnter Schwefelsäure (aus gleichen Theilen Wasser und Säure) übergossen und an einem mäfsig warmen Orte stehen gelassen, wo sich die Hydrate dieser Säuren in Gestalt eines Oels auf der Oberfläche der Flüssigkeit ablagern, welches abgenommen wird; man wiederholt den Zusatz von Schwefelsäure zu dem Rückstande so lange, als man noch eine Scheidung von Oeltropfen bemerkt. Durch Berührung mit groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums entzieht man diesen Hydraten das beigemengte Wasser. *J. L.*

Digitized by Google

Buttersaure Salze. — Alle buttersauren Salze besitzen einen schwachen Geruch nach Buttersäure.

Buttersaures Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser sehr löslich, schwierig krystallisirbar.

Buttersaures Aethyloxyd wird, nach Simon, durch Destillation von Buttersäurehydrat, Alkohol und Zusatz von etwas Schwefelsäure erhalten. Das von Simon dargestellte buttersaure Aethyloxyd ist farblos, ölartig, von durchdringendem ätherartigem Geruch nach altem Käse (eine Portion desselben, welche Simon zum Behufe einer Analyse mittheilte, gab über 67 Proc. Kohlenstoff, anstatt 63,6 Proc., welche man nach der Rechnung erhalten sollte); es wird häufig angewendet, um dem gewöhnlichen Kartoffel- und Getreidebranntweine einen Rumgeschmack zu ertheilen.

Buttersaurer Baryt. Lange, abgeplattete, biegsame, durchscheinende Prismen von Wachsglanz, unveränderlich in der Leere, schmeckt alkalisch, nach frischer Butter, löslich in 2,77 Thln. Wasser bei 10°. Ein Stückchen Salz, auf Wasser geworfen, bewegt sich wie Camphor auf der Oberfläche des Wassers, bis zur vollendeten Auflösung. Die Auflösung reagirt schwach alkalisch, wird durch die Kohlensäure der Luft theilweise zersetzt, verliert Buttersäure beim Sieden mit Alkohol, zersetzt sich bei der trockenen Destillation; unter Rücklassung von wenig Kohle destillirt hierbei eine gelbe, durchdringend riechende Flüssigkeit; das trockene Salz enthält 49,375 Proc. Baryt (Chevreul). Bromeis fand darin 31,34 Kohlenstoff, 3,98 Wasserstoff, 15,30 Sauerstoff und 49,38 Baryt; die Formel verlangt 31,46 Kohlenstoff, 3,86 Wasserstoff, 15,43 Sauerstoff und 49,23 Baryt.

Buttersaurer Kalk. Krystallisirbar in feinen Nadeln, löslich in 5,69 Thln. Wasser, in heifsem, bei weitem schwieriger, so dass eine kalt gesättigte Auflösung beim Sieden zu einem Brei gerinnt. 2 Thle. buttersaurer Kalk und 3 Thle buttersaurer Baryt, zusammen in Wasser gelöst, geben, an der Luft verdampft, octaëdrische Krystalle, welche diese beiden Basen enthalten (zweibasische Säure?). Mit Bleioxyd bildet die Buttersäure ein neutrales leichtlösliches und ein basisches schwerlösliches Salz mit 3 At. Bleioxyd. — Das buttersaure Kupferoxyd zerlegt sich beim Sieden der wässrigen Auflösung unter Bildung eines blauen, bald braun werdenden Niederschlags.

Nach einer Angabe in Löwigs Chemie der organischen Verbindungen Bd. I. S. 115 ist die Formel der Buttersäure in dem trockenen Barytsalz $C_7H_{12}O_3$. — Durch Destillation desselben erhält man Butyron, zusammengesetzt nach der Formel $C_6H_{12}O$ (Kraus)? *J. L.*

Butyrin, Butterfett, *butirine*. — Von Chevreul, im noch unreinen Zustande, aus der Butter dargestellt. Die gereinigte Butter (s. Butter) trennt sich bei mehrtägigem Stehen bei 20°, in einen festen, körnigkrystallisirten Antheil (Margarin) und in einen flüssigen, der neben aufgelöstem Margarin, aus butterölsaurem, buttersaurem, caprin- und capronsaurem Glyceryloxyd besteht. Das Verhalten der drei letzteren Verbindungen gegen Weingeist, worin sie leichter löslich sind, als das butterölsaure Glyceryloxyd, wurde von Chevreul zur theilweisen Scheidung von einander benutzt. Er schüttelte das Gemisch mit dem gleichen Volum Weingeist von 0,796 spec. Gew., entfernte den Weingeist

Digitized by Google

aus der abgegossenen Auflösung durch Destillation, digerirte den Rückstand mit kohlensaurer Talkerde, um die freie Buttersäure zu neutralisiren, und extrahirte das Butyrin aus der kohlensauren Talkerde mittelst Weingeist. Beim Verdampfen bleibt Butyrin, mit etwas butterölsaurem Glyceryloxyd (von Chevreul für gewöhnliches Olein gehalten) gemengt zurück. Das Butyrin ist ein farbloses oder gelbes Oel, das sich schon beim Stehen an der Luft oder beim Kochen der weingeistigen Auflösung, unter Freiwerden von Buttersäure, indem es einen starken Geruch nach dieser Säure annimmt, zersetzt. Wird durch Schwefelsäure zersetzt, indem Butter-, Capron- und Caprinsäure frei werden. *Wl.*

Butyrum Antimonii s. Antimonchlorür.

Butyrum Stanni s. Zinnchlorid.

Byssolith. Synonym mit Strahlstein.

Ende des ersten Bandes.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Digitized by Google

Digitized by Google

Angabe der Figuren in der Ordnung, wie sie auf den Seitenzahlen vorkommen.

Tafel II.

Seite 361 Fig. 1, 2, 3, 4.
- 362 - 5, 6, 7.
- 363 - 8.
- 364 - 9, 10, 11, 12, 13.
- 365 - 14, 15, 16. 18.
- 366 - 17, 18.
- 367 - 11, 18, 19, 20.
- 368 - 11, 18.
- 369 - 21, 22, 9.
- 370 - 11. Fig. 1, Taf. III.

Tafel III.

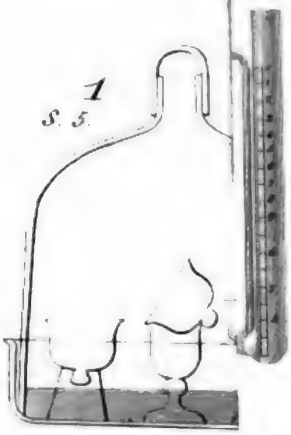
Seite 371 Fig. 2, 3, 4, 5.
- 372 - 5, 6, 7.
- 381 - 8.
- 382 - 9, 10.
- 384 - 11 *a*, 12.
- 385 - 11 *a*, 11 *b*.
- 386 - 13 *a*, 13 *b*, 14.
- 387 - 14, 15.
- 389 - 16, 17, 18.

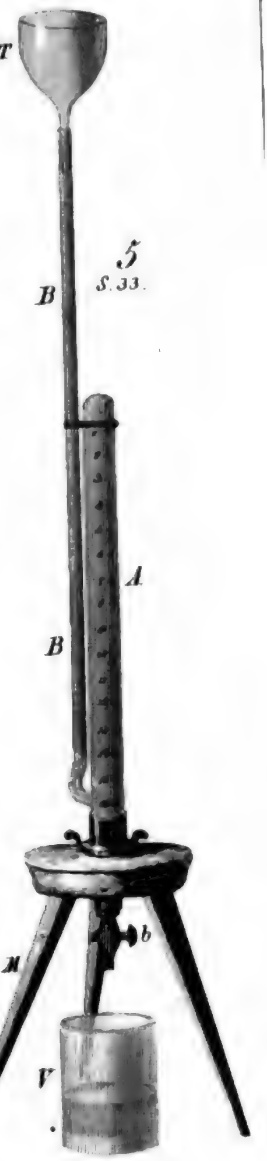
Tafel IV.

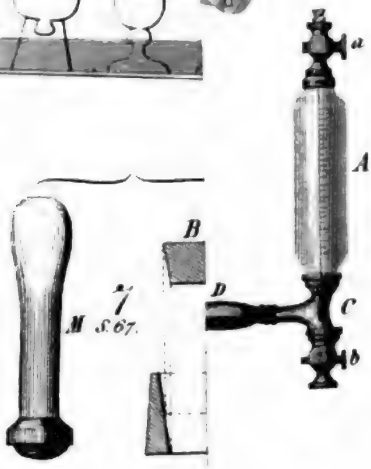
O siehe Seite 364.
P s. S. 364.
M s. S. 364.
m und *n* s. S. 369.
S s. S. 368.
β β β β s. S. 367.
γ γ γ γ s. S. 369, 370.
δ δ δ δ s. S. 370 und Fig. 11, Taf. II. β und α

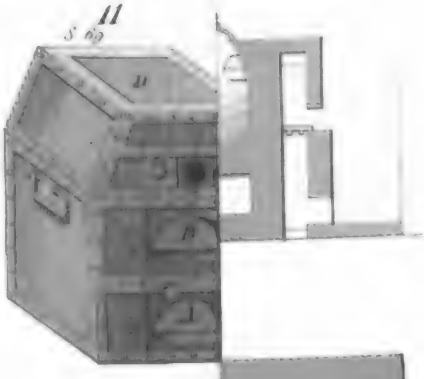
Digitized by Google

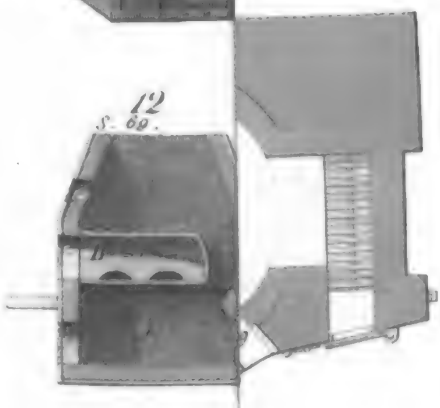
Digitized by Google

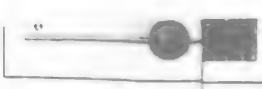












Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

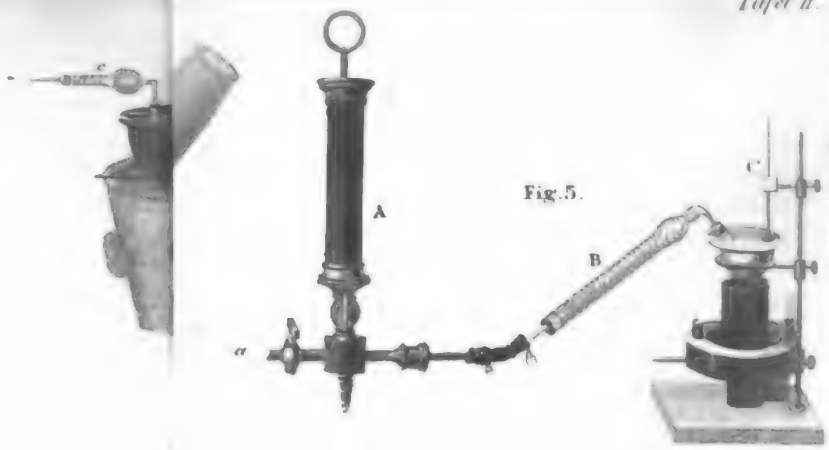


Fig. 5.

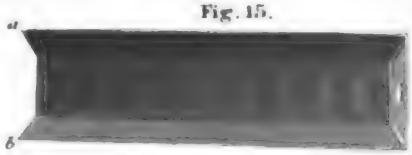


Fig. 15.

Fig. 7.

Fig. 16.

Fig. 20.

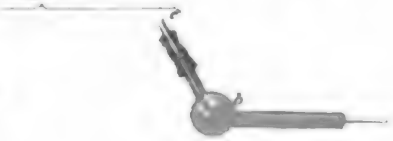


Fig. 10.

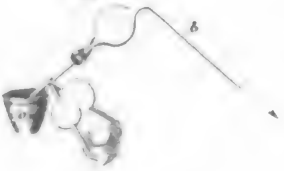


Fig. 14.

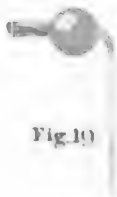
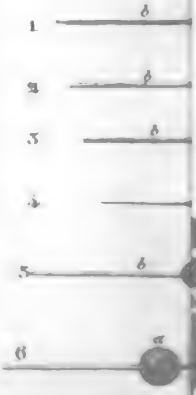


Fig. 19.



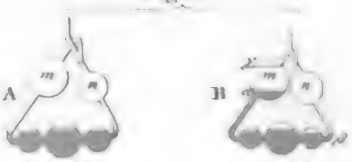
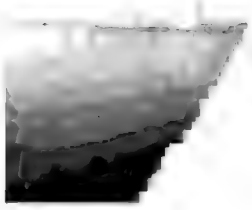


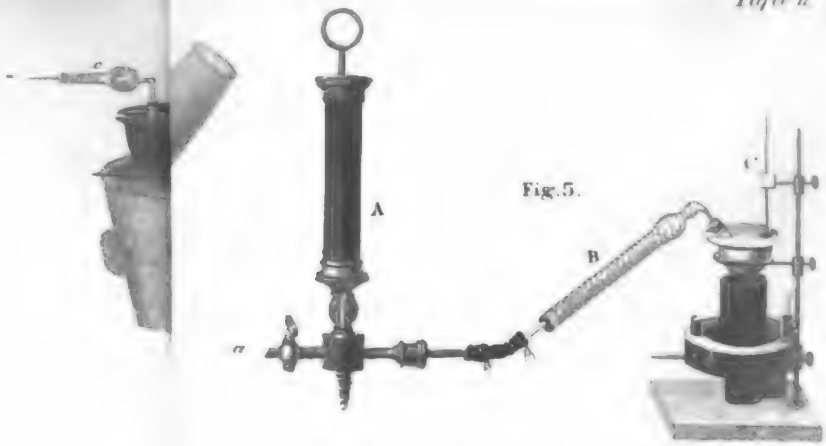
Fig. 11.

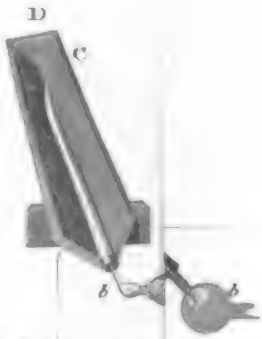
Fig. 21.

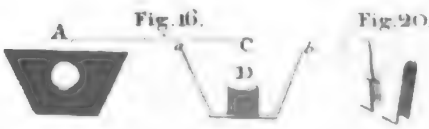
Digitized by Google

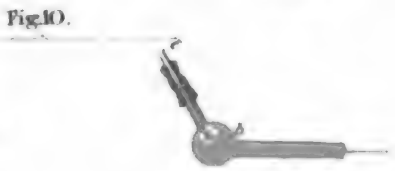


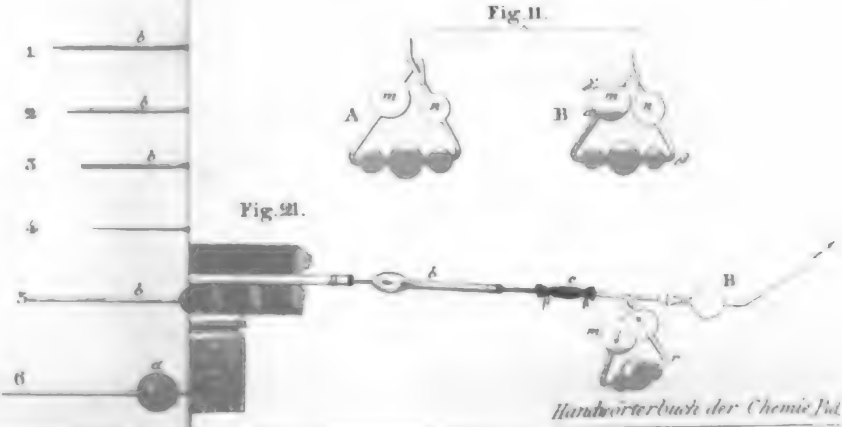
Digitized by Google











Digitized by Google

Digitized by Google

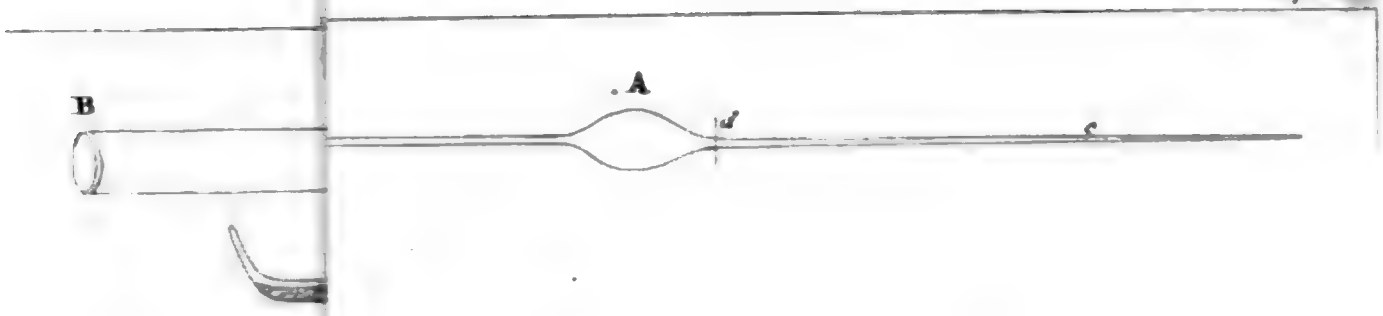


Fig. 3.

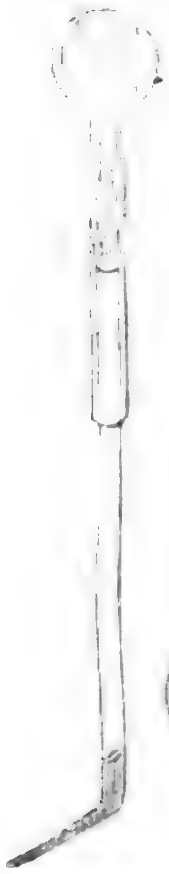
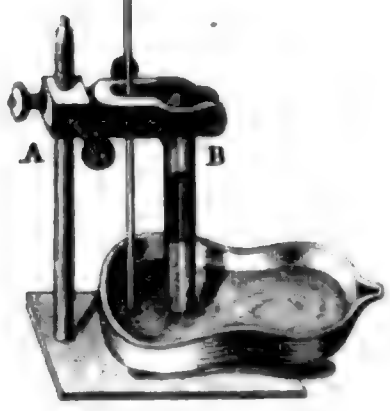


Fig. 2.

Fig. 15.



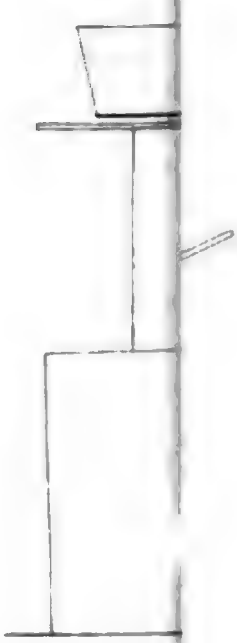
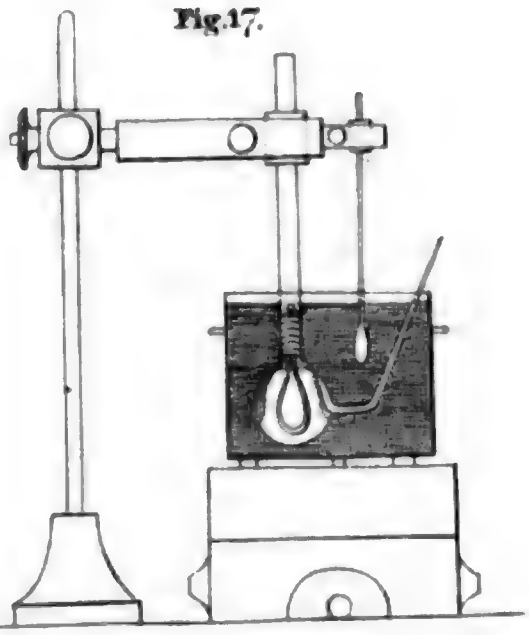


Fig. 18.

Fig. 17.



Digitized by Google

Digitized by Google

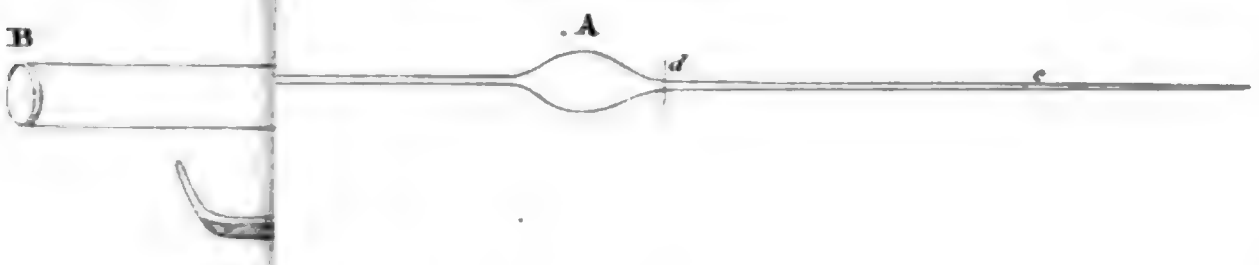
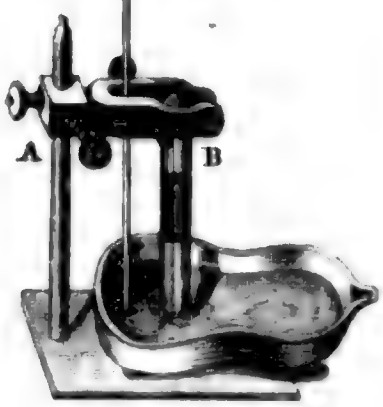
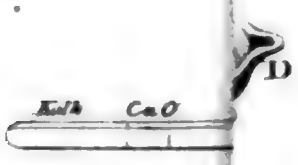


Fig. 3.

Fig. 2.

Fig. 15.





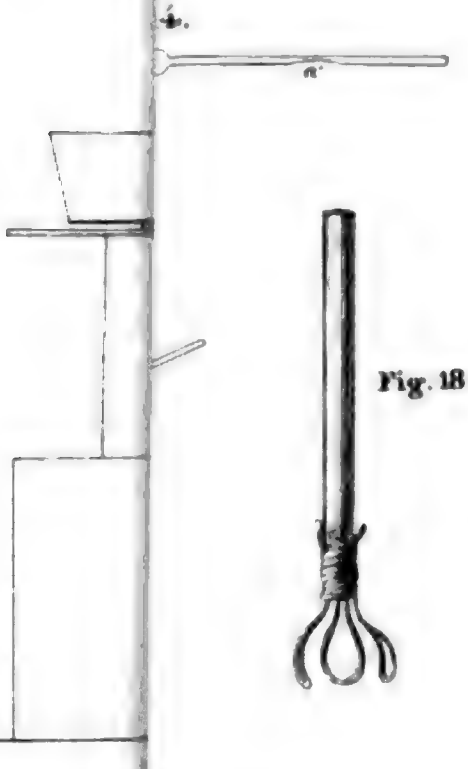
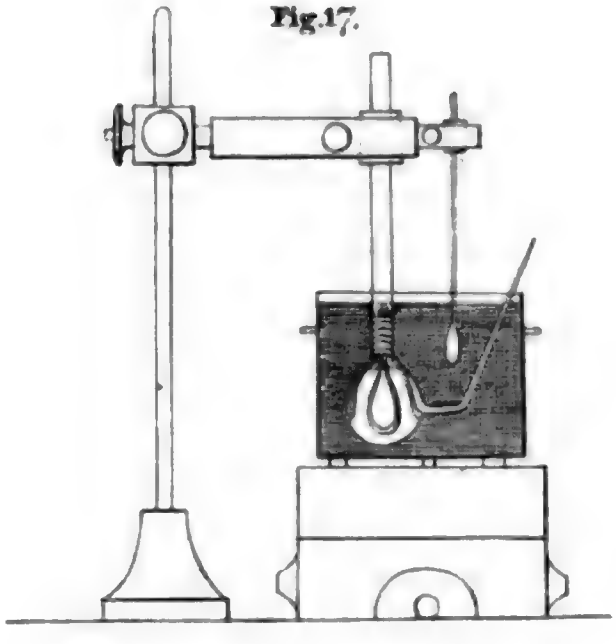


Fig. 18.

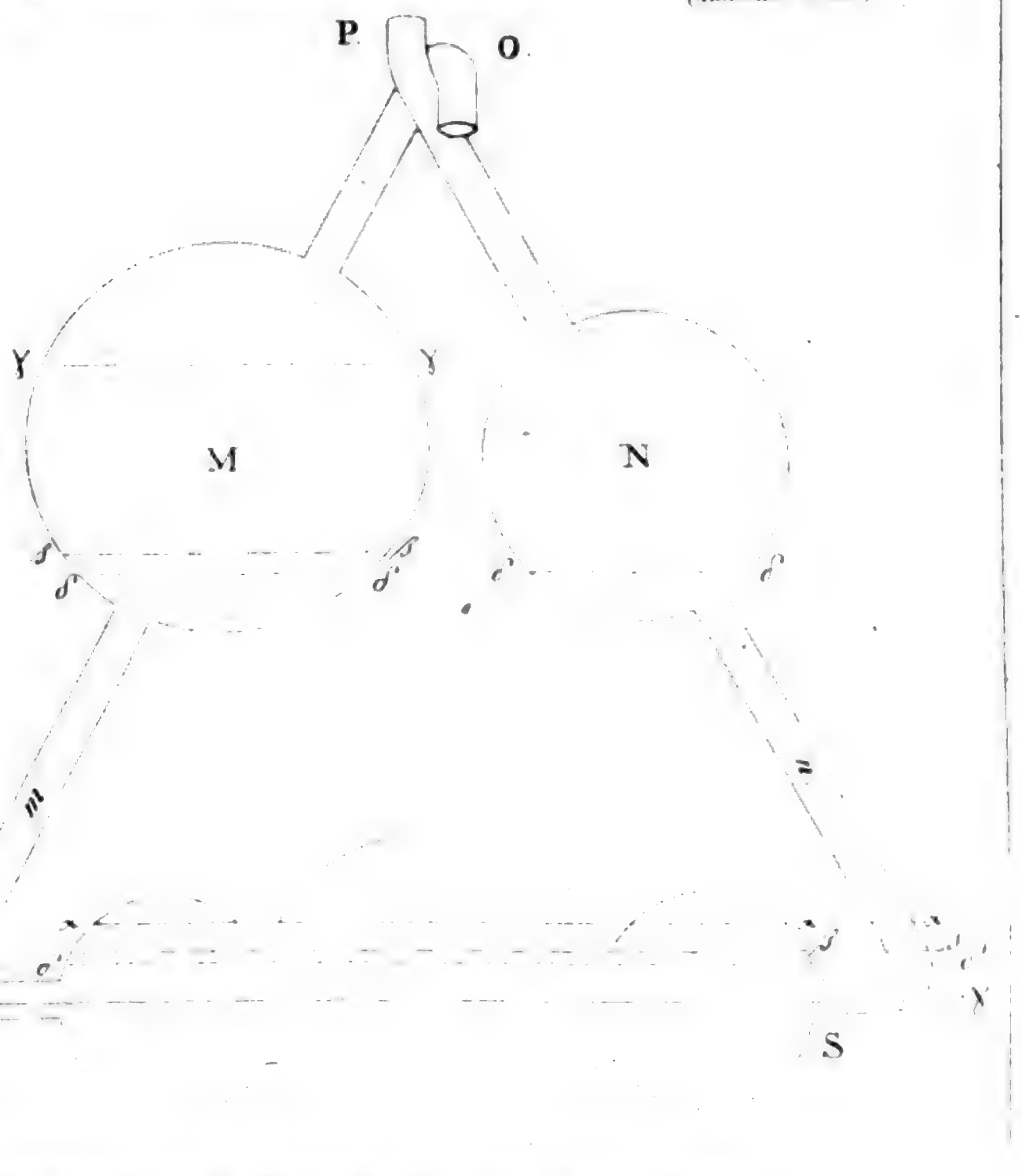
Fig. 17.



Digitized by Google

Liebig's Kali-Apparat zu organischen Analysen.

(natürliche Grösse)



O Oeffnung, welche mit der Chlorcalciumröhre verbunden gedacht werden muss.

P Oeffnung, mit welcher die Saugröhre verbunden wird.

M Grosse, N Kleine Kugel.

m Schenkelröhre der grossen, n Schenkelröhre der kleinen Kugel.

S Derjenige Theil des Apparats, welcher während der Verbrennung durch irgend eine Unterlage um ½ Zoll gehoben wird.

1 1 1 1 Stand der Kalilauge nach dem Füllen des Apparates.

2 2 2 2 Stand der Kalilauge, nachdem man durch P etwas Luft ausgesaugt hat, um zu sehen ob alle Theile des ganzen Verbrennungs-Apparates luftdicht verbunden sind. Dieses ist der Fall wenn dieser Stand längere Zeit unverändert bleibt.

3 3 3 3 Stand der Kalilauge nach vollendeter Verbrennung.

4 4 4 4 Stand der Kalilauge nachdem die Spitze der Verbrennungsröhre abgebrochen worden ist.

Digitized by Google

Fig. 6.

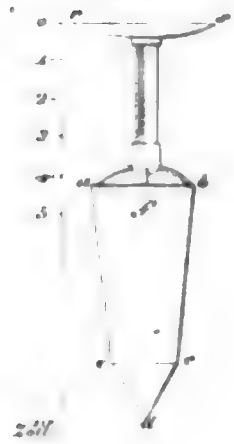


Fig. 7.

Fig. 8.

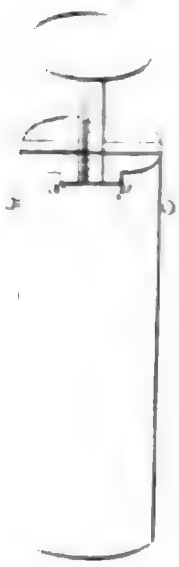


Fig. 18 a.

Fig. 18 b.

Fig. 11.

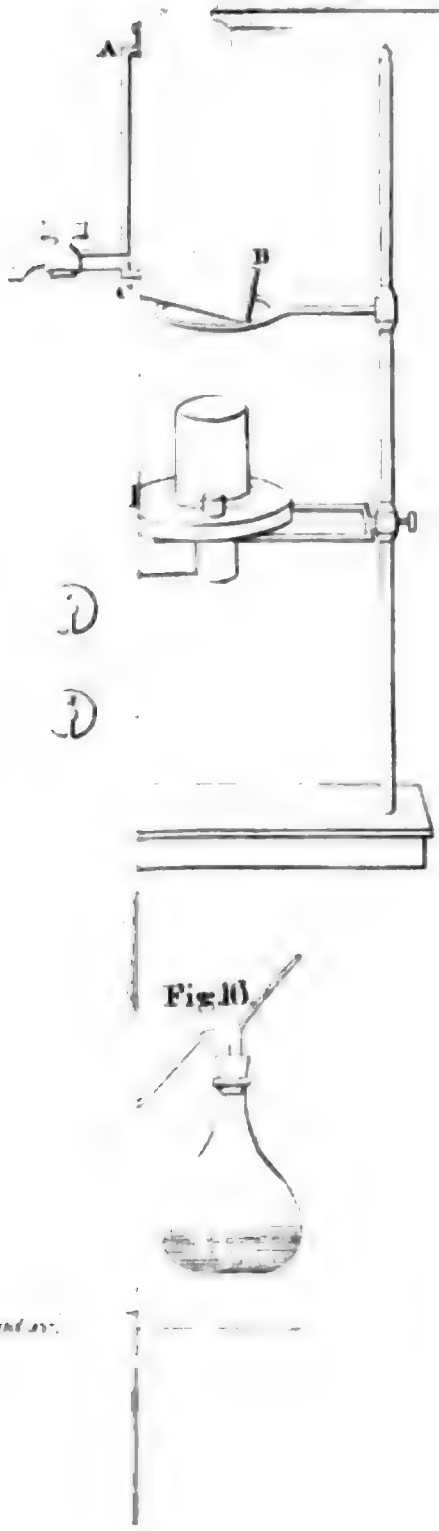


Fig. 12.

Fig. 13.

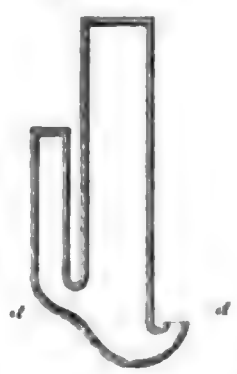


Fig. 14.

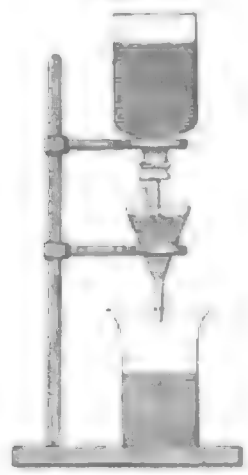


Fig. 10.

Fig. 6.

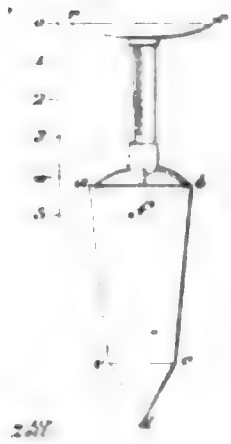


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig

Fig. 18 a.

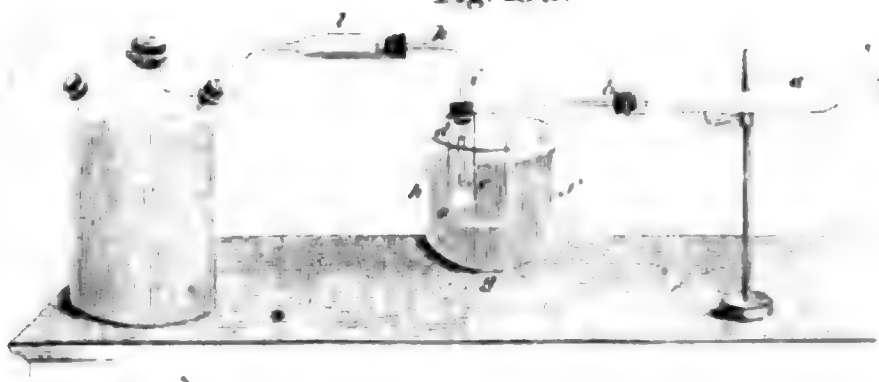


Fig. 18 b

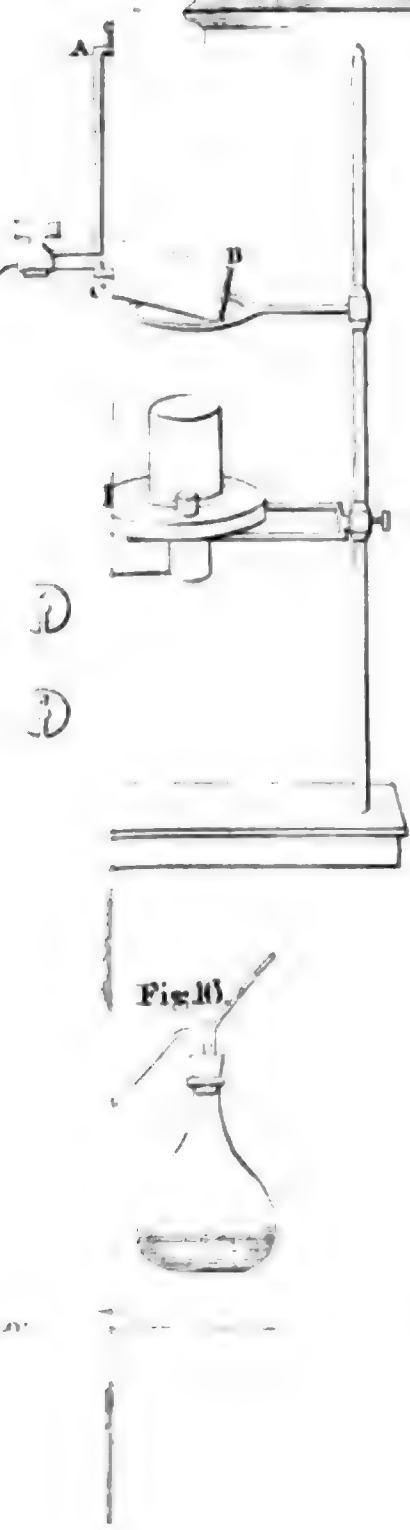


Fig. 11.

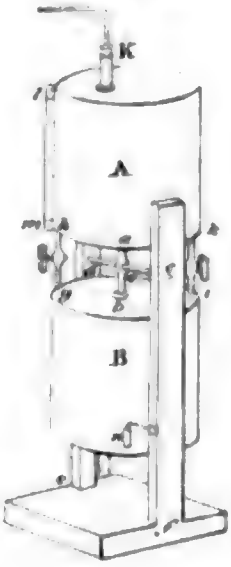


Fig. 12.

Fig. 14.

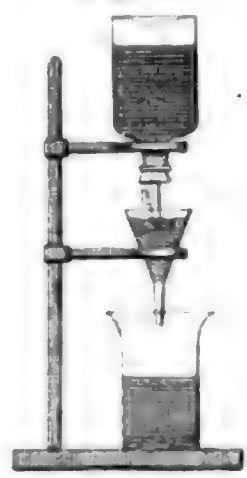


Fig. 13.

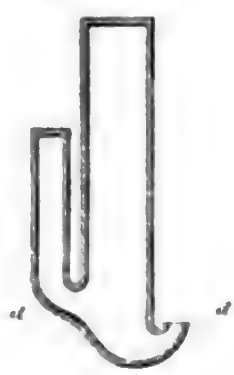


Fig. 10.

Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 4

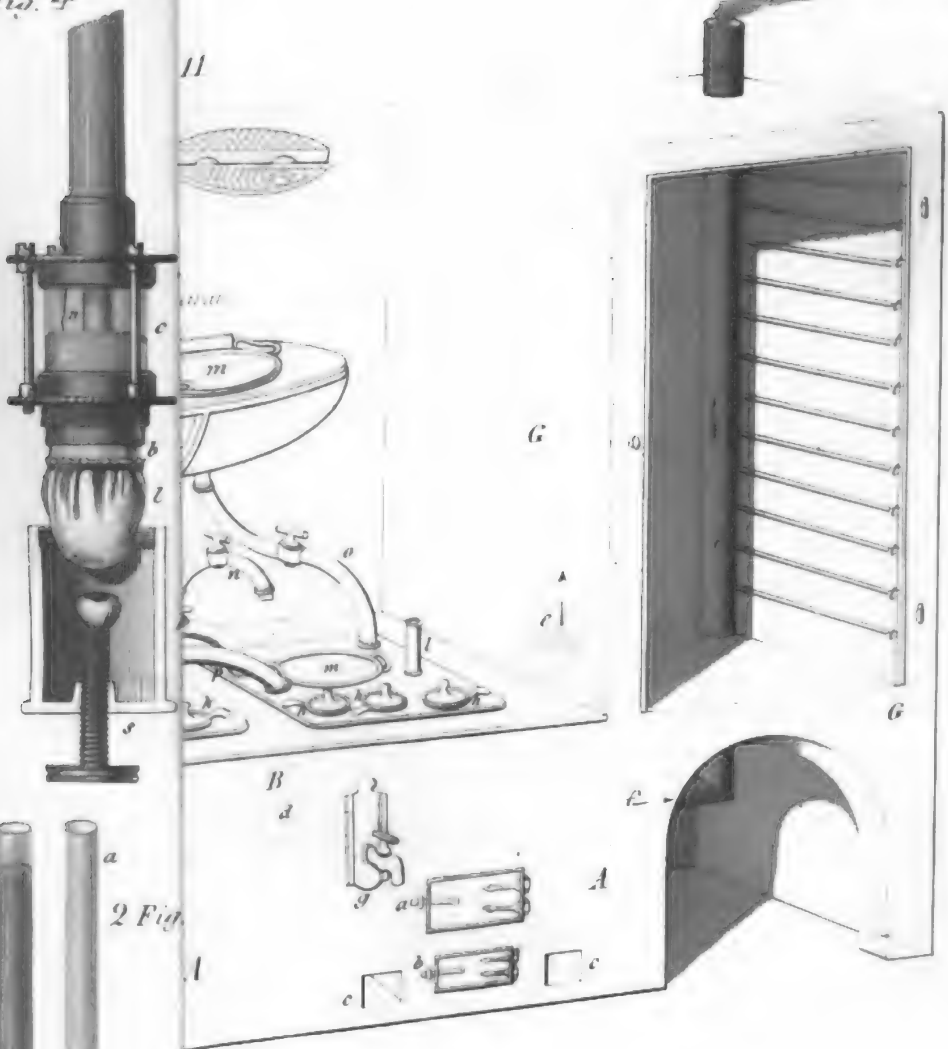
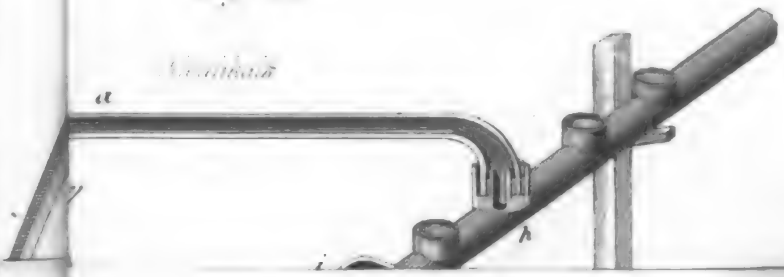


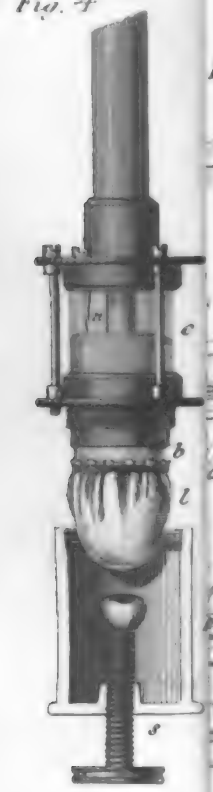
Fig. 12



Digitized by Google

Digitized by Google

Fig. 4



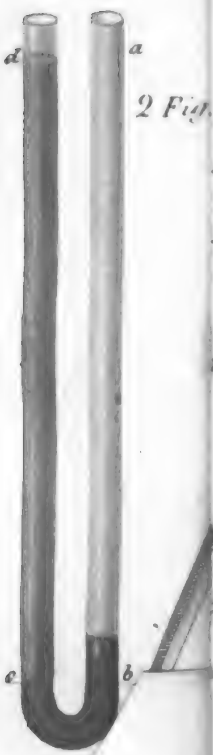
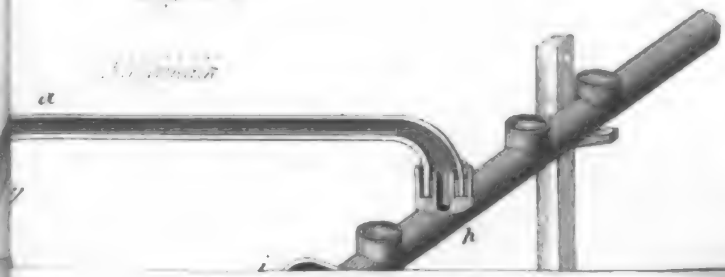
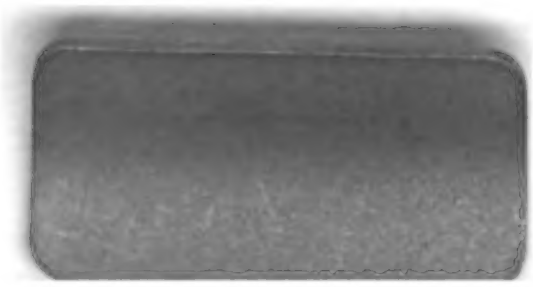


Fig. 12

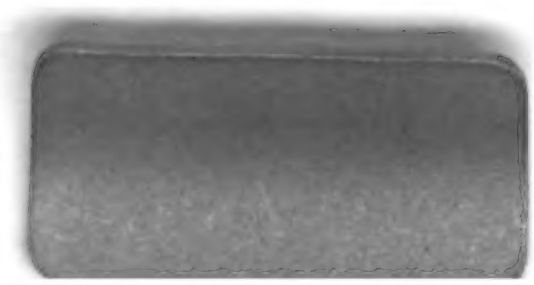


Digitized by Google



Buchb.

Digitized by Google



Digitized by Google
Buchbind